

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Biochemie der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die strukturelle Vielfalt neuer Nitridosilicate, Nitridoalumosilicate  
und Oxonitridosilicate und deren Auswirkung auf die Lumineszenz-  
eigenschaften dieser Verbindungen

Dipl.-Chem. Juliane Angelika Kechele

aus

Augsburg

2009



### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Absatz 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. W. Schnick betreut.

### Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 17. August 2009

---

(Juliane Angelika Kechele)

Dissertation eingereicht am 17. August 2009

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick
2. Gutachter PD Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Mündliche Prüfung am 18. September 2009





# Danksagung

Ich bedanke mich

- bei Herrn Prof. Dr. W. Schnick für die Überlassung dieses sehr vielfältigen, teils auch interdisziplinären Themas, für die vielen Anregungen, seine stetige Diskussionsbereitschaft sowie die guten Arbeitsbedingungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darüber hinaus ermöglichte er mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen, wodurch ich zahlreiche Anregungen für die eigene wissenschaftliche Arbeit gewinnen und internationale Kontakte knüpfen konnte.

- bei Herrn PD Dr. Müller-Buschbaum für die Übernahme des Korreferats.

- bei Herrn Dr. Oliver Oeckler für die TEM-Messungen sowie deren zeitaufwendige Auswertung. Er war eine stetige Hilfe bei meinen kleinen und großen kristallographischen Problemen, für deren Lösung er auch den einen oder anderen Abend „opferte“. Darüber hinaus fanden auch chemische Fragen bei ihm immer ein offenes Ohr. Außerdem möchte ich mich bei ihm für das Korrekturlesen meiner Publikationen sowie von großen Teilen dieser Arbeit bedanken.

- bei Herrn Dr. Peter Schmidt, Herrn Dr. Jörg Meyer, Herrn Dr. Andreas Tuecks, Frau Dr. Regina Müller-Mach und Herrn Dr. Gerd Müller für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen der Kooperation mit Philips und Lumileds.

- Herrn Prof. Dr. Arndt Simon und Frau Viola Duppel, die die TEM-Messungen durch die Bereitstellung des Gerätes bzw. durch die praktische Durchführung ermöglichten. Mein Dank gilt dabei auch Herrn Tobias Rosenthal und Herrn Hans Koss, die im Rahmen ihrer Bachelorarbeit bzw. ihres F-Praktikums die Messungen ausgewertet haben.

- bei Herrn Dr. Oliver Oeckler, Herrn Thomas Miller, Herrn Dr. Peter Mayer für das Messen der Einkristalle.

- bei Herrn Dr. Winfried Kockelmann für die Betreuung der Experimente am GEM.

- bei Herrn Dr. Jörn Schmedt auf der Günne und Herrn Christian Minke für das Messen der Festkörper-NMR-Spektren sowie ihre Hilfsbereitschaft bei der Interpretation dieser Mes-

sungen. Darüber hinaus möchte ich Herrn Minke danken, der die eine oder andere EDX-Messung für mich durchgeführt hat, wenn die Zeit mal wieder knapp war.

- bei Herrn Helmut Hartl und Herrn Dr. Markus Döblinger für die Durchführung der ICP-AAS-Messungen bzw. der EELS-Messung.

- bei Herrn Prof. Dr. Robert Glaum und Herrn Volker Dittrich für die Messungen der UV-Vis-NIR-Spektren.

- bei Herrn Daniel Bichler und Herrn Marcus Tegel für die Durchführung und Hilfe bei der Interpretation und Auswertung der SQUID-Messungen sowie für die Berechnung der Bandstruktur und ihre stetige Hilfsbereitschaft bei allen Fragen rund um Rietveld-Verfeinerungen.

- bei Frau Saskia Lupart für die Einführung in die Rietveldverfeinerung mit dem Programmpaket TOPAS.

- bei Frau Irmgard Peter, Herrn Werner Kinkelin und Frau Marion Sokoll für die IR-Messungen.

- bei Herrn Klinger, Herrn Ober und ihren Teams für ihre Hilfe.

- bei Herrn Wolfgang Wunschheim für sein offenes Ohr bei allen Fragen bezüglich Hochfrequenzöfen und Computern.

- bei Frau Elsbeth Hermanns für ihre Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten sowie die Durchführung des Umlaufs.

- bei allen Angehörigen der Arbeitskreise Schnick, Lotsch, Müller-Buschbaum, Oeckler, Schmedt auf der Günne, Johrendt und Huppertz sowie meinen Praktikanten für die gute Atmosphäre und das angenehme Arbeitsklima.

- bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, hier aber nicht namentlich erwähnt wurden.

*„Ohne Fehler wird es nicht gehen.*

*Man muss ausprobieren.“*

(Prof. Rolf Zinkernagel, Schweizer Nobelpreisträger)



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>LEDs – Leuchtmittel der Zukunft .....</b>	<b>5</b>
2.1	<i>Weißer LEDs.....</i>	5
2.2	<i>Kenngrößen und Kriterien für LEDs und ihre Phosphore .....</i>	6
2.3	<i>Lumineszenzeigenschaften von <math>\text{Eu}^{2+}</math> .....</i>	9
2.4	<i>Phosphore für weiße (pc)LEDs .....</i>	10
2.5	<i>Anwendungsbeispiele für LEDs.....</i>	12
2.5.1	<i>Straßenbeleuchtung auf LED-Basis .....</i>	13
2.5.2	<i>Verkehrsampelanlagen auf LED-Basis .....</i>	14
<b>3</b>	<b>Silicatverwandte nitridische Verbindungen .....</b>	<b>15</b>
3.1	<i>Klassische Oxosilicate.....</i>	15
3.2	<i>(Oxo)nitridosilicate .....</i>	16
3.3	<i>Oxonitridoalumosilicate.....</i>	18
<b>4</b>	<b>Präparative Methoden .....</b>	<b>21</b>
4.1	<i>Glovebox .....</i>	21
4.2	<i>Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage .....</i>	21
4.3	<i>Metallampullen-Schweißapparatur.....</i>	23
4.4	<i>Strömungsrohrapparatur .....</i>	24
4.5	<i>Hochfrequenzöfen.....</i>	25
4.5.1	<i>Induktive Erwärmung .....</i>	25
4.5.2	<i>Aufbau einer Hochfrequenzofenanlage .....</i>	25
4.5.3	<i>Funktionsprinzip eines Hochfrequenzofens .....</i>	27
4.5.4	<i>Temperaturmessung und -steuerung des Hochfrequenzofens.....</i>	28
4.5.5	<i>Allgemeines zur Synthese in Hochfrequenzöfen .....</i>	30
<b>5</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>31</b>
5.1	<i>Bestimmung der chemischen Zusammensetzung .....</i>	31
5.1.1	<i>Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....</i>	31
5.1.2	<i>Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) .....</i>	32
5.1.3	<i>Kommerzielle Elementaranalyse (Fa. Pascher) .....</i>	32
5.2	<i>Beugungsuntersuchungen.....</i>	32
5.2.1	<i>Röntgenstrahlung .....</i>	32
5.2.1.1	<i>Einkristallstrukturanalyse.....</i>	32
5.2.1.2	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie .....</i>	33

5.2.2	Neutronenpulverdiffraktometrie.....	34
5.2.3	Elektronenbeugung .....	35
5.3	Untersuchung der magnetischen Eigenschaften .....	35
5.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	36
5.5	Optische Spektroskopie.....	36
5.5.1	Infrarot-Spektroskopie .....	36
5.5.2	UV-Vis-NIR-Spektroskopie.....	36
5.5.3	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften .....	37
5.6	Bestimmung der thermischen Stabilität (DTA/TG).....	37
5.7	Theoretische Berechnungen.....	38
5.7.1	Berechnung der Gitterenergie (MAPLE) .....	38
5.7.2	Berechnung von Kreisklassenspektren (TOPOLAN).....	38
<b>6</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>39</b>
6.1	Kommerziell erhältliche Substanzen.....	39
6.2	$\text{CaSiAlN}_3\text{:Eu}^{2+}$ .....	40
6.3	$\text{Sr}_2\text{N}$ .....	41
6.4	Siliciumnitridimid .....	42
<b>7</b>	<b><math>(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}</math> (<math>x \approx 0,24</math>; <math>y \approx 0,18</math>; <math>z \approx 0,19</math>) - ein Sialon mit hochkondensiertem Netzwerk.....</b>	<b>47</b>
7.1	(Oxo)nitrido(alumo)silicate mit hochkondensierten Schichten.....	47
7.2	Synthese und EDX-Analyse.....	49
7.3	Röntgenographische Charakterisierung.....	50
7.3.1	Einkristallstrukturbestimmung .....	50
7.3.2	Rietveld-Verfeinerung.....	52
7.4	Strukturbeschreibung.....	54
7.5	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE) .....	58
7.6	Berechnung des Kreisklassenspektrums .....	58
7.7	Vergleich mit dem S-Sialon $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ ( $x \approx 2$ ).....	59
7.8	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften .....	62
<b>8</b>	<b><math>\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}</math> (<math>x \approx 0</math>) – ein Sialon mit fehlgeordneter Intergrowth-Struktur.....</b>	<b>65</b>
8.1	(Oxo)nitrido(alumo)silicate mit kantenverknüpften Tetraedern.....	65
8.2	Synthese und Elementaranalyse.....	66
8.3	Bestimmung der Gitterparameter .....	69
8.4	Einkristallstrukturbestimmung.....	71

8.4.1	Gemittelte Struktur ausgehend von den scharfen Reflexen .....	71
8.4.2	Gesamtstruktur .....	73
8.5	Berechnung der Gitterenergie (MAPLE) .....	75
8.6	Strukturbeschreibung .....	76
8.6.1	Idealisiertes Strukturmodell der Gesamtstruktur .....	76
8.6.2	Realstruktureffekte .....	79
8.7	$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie .....	81
8.8	IR-Spektroskopie .....	81
8.9	Thermische Stabilität .....	82
8.10	Lumineszenz .....	83
<b>9</b>	<b>Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> – ein Nitridoalumosilicat mit kantenverknüpften Tetraedern .....</b>	<b>85</b>
9.1	Die Substanzklasse der Nitridoalumosilicate .....	85
9.2	Synthese und Elementaranalyse .....	86
9.3	Bestimmung der Kristallstruktur .....	88
9.3.1	Einkristallstrukturanalyse .....	88
9.3.2	Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten .....	89
9.3.3	Rietveld-Verfeinerung mit Neutronenpulverdaten .....	91
9.4	Kristallstrukturbeschreibung .....	93
9.5	Gitterenergetische Berechnungen (MAPLE) .....	98
9.6	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	99
9.7	Thermogravimetrie .....	100
9.8	Lumineszenzeigenschaften .....	101
<b>10</b>	<b>BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – Strukturaufklärung eines Leuchtstoffs für (pc)LEDs .....</b>	<b>103</b>
10.1	Bisheriger Kenntnisstand .....	103
10.2	Synthese und Elementaranalyse .....	104
10.3	Bestimmung der Gitterparameter .....	106
10.4	Rietveld-Verfeinerung mit Röntgendaten .....	108
10.5	Rietveld-Verfeinerung mit Neutronendaten .....	111
10.6	$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie .....	113
10.7	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE) .....	113
10.8	Kristallstrukturbeschreibung .....	115
10.8.1	Idealisiertes Strukturmodell .....	115
10.8.2	Realstruktureffekte .....	117
10.9	Vergleich mit $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ ) .....	118

<b>11</b>	<b><math>\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}</math> (<math>x \approx 1,7</math>; <math>y \approx 6</math>) – ein Sialon mit einem Netzwerk aus <math>\text{OLa}_4</math>-Tetraedern</b>	<b>121</b>
11.1	<i>(Oxo)nitrido(alumo)silicate mit kationischen Komplexen</i>	121
11.2	<i>Synthese und EDX-Analyse</i>	122
11.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung</i>	123
11.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	123
11.3.2	<i>Rietveld-Verfeinerung</i>	125
11.4	<i>Untersuchung der magnetischen Eigenschaften</i>	126
11.5	<i>UV-Vis-NIR-Messungen</i>	127
11.6	<i>IR-Spektroskopie</i>	129
11.7	<i>Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)</i>	130
11.8	<i>Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	132
11.9	<i>Kristallstrukturbeschreibung</i>	133
<b>12</b>	<b><math>\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]</math> – Ein Oxonitridosilicat mit isolierten <math>[\text{BN}_3]^{6-}</math>-Einheiten</b>	<b>137</b>
12.1	<i>(Oxo)nitrido(alumo)silicate mit isolierten komplexen Anionen</i>	137
12.2	<i>Synthese und Elementaranalyse</i>	137
12.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung</i>	138
12.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	138
12.3.2	<i>Rietveld-Verfeinerung</i>	139
12.4	<i>Berechnung der Gitterenergie (MAPLE)</i>	141
12.5	<i>Kristallstrukturbeschreibung</i>	142
12.6	<i>Existenz isotyper Verbindungen mit kleineren <math>\text{Ln}^{3+}</math>-Ionen</i>	144
12.7	<i>Vergleich mit <math>\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]</math> (<math>\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}</math>)</i>	147
<b>13</b>	<b>Optimierung der Morphologie von <math>\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}</math></b>	<b>149</b>
13.1	<i>Die Phosphore <math>\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}</math> (<math>\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}</math>)</i>	149
13.2	<i>Charakterisierung des eingesetzten <math>\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}</math></i>	150
13.3	<i>Tempern der Proben in Tantalampullen</i>	153
13.4	<i>Tempern einer Probe im Wolframtiegel</i>	155
<b>14</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>15</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
<b>16</b>	<b>Summary</b>	<b>169</b>
<b>17</b>	<b>Anhang</b>	<b>175</b>



17.1	$(Sr_{1-x}Ca_x)_{(11+16y-25z)}(Si_{1-y}Al_y)_{16}(N_{1-z}O_z)_{25}$ ( $x \approx 0,24$ ; $y \approx 0,18$ ; $z \approx 0,19$ ).....	175
17.1.1	Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.....	175
17.1.2	Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel .....	176
17.1.3	Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen .....	177
17.2	$Sr_5Al_{5+x}Si_{21-x}N_{35-x}O_x$ ( $x \approx 0$ ).....	178
17.2.1	Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.....	178
17.2.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel.....	179
17.2.3	Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen .....	183
17.3	$Ba_2AlSi_5N_9$ .....	184
17.3.1	Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.....	184
17.3.2	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel .....	187
17.3.3	Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen .....	192
17.4	$BaSi_2O_2N_2$ .....	194
17.4.1	Röntgenbeugungsexperimente .....	194
17.4.2	Neutronenbeugungsexperimente.....	195
17.5	$Sr_xLa_{13-x}Si_{30-y}Al_yO_{3+x+y}N_{51-x-y}$ ( $x \approx 1,7$ ; $y \approx 6$ ).....	196
17.5.1	Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.....	196
17.5.2	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel .....	196
17.5.3	Ergebnisse der MAPLE- Rechnungen .....	197
17.6	$Ba_4Gd_7[Si_{12}N_{23}O][BN_3]$ .....	198
17.6.1	Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.....	198
17.6.2	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel .....	199
17.6.3	Ergebnisse der MAPLE- Rechnungen .....	200
17.7	Publikationen.....	201
17.7.1	Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht .....	201
17.7.2	Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht .....	201
17.7.3	Patentschrift .....	202
17.7.4	Tagungsbeiträge .....	202
17.7.5	CSD-Nummern .....	203
18	Literaturverzeichnis.....	205
19	Lebenslauf.....	219



# 1 Einleitung

Im 2007 veröffentlichten Bericht des Weltklimarates wird auf den bereits begonnenen Klimawandel und dessen unumkehrbare Folgen, die die Erde bedrohen, hingewiesen.<sup>[1]</sup> Neben den Umweltfolgen würde ein ungebremsster Temperaturanstieg aber auch die Wirtschaft beeinflussen. So könnte dieser in etwa 5 – 10 % der weltweiten Wirtschaftsleistung kosten.<sup>[2,3]</sup> Die Klimaveränderungen nehmen deshalb auch in der Wirtschaft, Politik und Gesellschaft neben den steigenden Energie- und Rohstoffpreisen einen immer höheren Stellenwert ein.<sup>[4]</sup>

Der Mensch verursacht 78 % der Treibhausgasemissionen, die für den fortschreitenden Klimawandel verantwortlich gemacht werden, durch Tätigkeiten, die dem Energiebereich zugeordnet werden können.<sup>[5]</sup> Betrachtet man Studien zum Energieverbrauch in Deutschland, so stellt man fest, dass seit 1990 der Bedarf an Primärenergie zwar stagniert, der Stromverbrauch sich aber in dieser Zeit um 30 % erhöht hat. Berechnungen ergaben für den im Jahre 2025 zu erwartenden Stromverbrauch eine weitere Steigerung des Bedarfs um etwa 30 %. Dabei wurden zusätzliche Effizienzsteigerungen bereits berücksichtigt. Ein Grund für diesen kontinuierlichen Anstieg des Verbrauchs ist unter anderem der Einsatz von kostenoptimierten Geräten und Maschinen anstelle von energieoptimierten Varianten.<sup>[6]</sup> Infolge des stetig ansteigenden Energieverbrauchs wird es zu einer Ressourcenverknappung kommen, für deren Lösung nur zwei Alternativen in Frage kommen. Zum einen könnte dieser Bedarf durch eine Erhöhung der Energieproduktion aus nicht erneuerbaren Quellen gedeckt werden, zum anderen könnte durch die Weiterentwicklung von Technologien der Energiebedarf ohne Beeinträchtigung des Lebensstandards gesenkt werden und zusätzlich eine alternative Energiegewinnung aufgebaut werden.<sup>[7]</sup> Viele Maßnahmen zur Einsparung von Energie haben neben dem Umweltaspekt auch eine hohe Wirtschaftlichkeit, sodass sich die Investitionskosten meist innerhalb weniger Jahre amortisieren.<sup>[4]</sup>

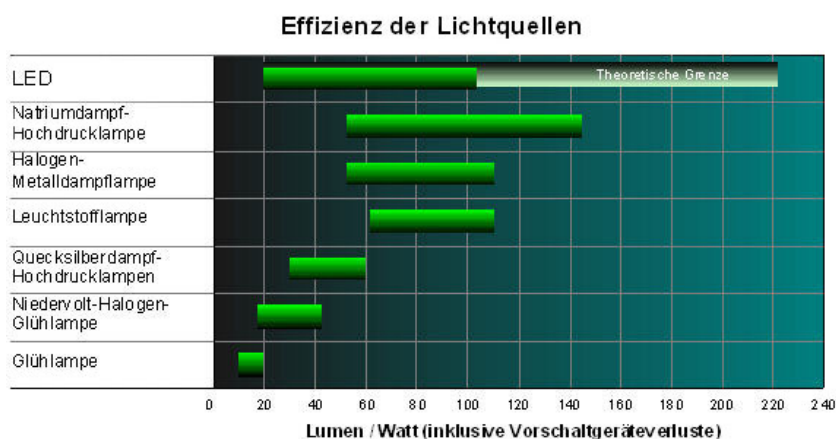
Der kontinuierlich steigende Energiebedarf führt auch zu einer Erhöhung der Treibhausgasemission. Zur Vermeidung einer fortschreitenden Klimaerwärmung muss der Ausstoß von CO<sub>2</sub> verringert werden. Dabei ist der Einsatz vieler Technologien zur Vermeidung dieser Gase auch wirtschaftlich sinnvoll.<sup>[2]</sup>

Etwa 20 % der weltweit erzeugten elektrischen Energie werden für Beleuchtungszwecke benötigt.<sup>[8]</sup> In Deutschland beträgt der Anteil der Beleuchtungsenergie  $48 \cdot 10^9$  kWh/a, wobei in etwa ein Viertel davon für die häusliche Beleuchtung benötigt wird.<sup>[5]</sup> Künstliches Licht ist in der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken, da es zum einen eine Aktivität unab-

hängig vom natürlichen Tageslicht und zum anderen neue lichtabhängige technische Prozesse, wie z.B. die Photochemie, ermöglicht. Daneben hat Licht aber auch eine Signalwirkung sowie Kommunikations- und Designfunktion und spendet Wärme und Sicherheit.<sup>[9]</sup> Da die Umweltbelastung, die von der Beleuchtung ausgeht, hauptsächlich durch den Betrieb der Leuchtmittel an sich und den damit verbundenen Energieverbrauch bestimmt wird, bietet dieser Bereich einige Möglichkeiten, den Energieverbrauch und damit die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu senken.<sup>[5]</sup> Infolge der damit verbundenen Senkung der Betriebskosten ergeben sich daraus auch wirtschaftliche Vorteile.

Der Beleuchtungssektor stellt neben den Stand-By-Verlusten das zweitgrößte Einsparungspotential für Energie und damit verbunden für CO<sub>2</sub> im Haushaltssektor dar. Berechnungen zeigen, dass dort in Europa rund  $24 \cdot 10^6$  t CO<sub>2</sub> eingespart werden können.<sup>[5,10]</sup> Aber nicht nur bei privaten Anwendungen, sondern auch in Bürogebäuden, bei öffentlichen Lampen und bei der Straßenbeleuchtung sind Einsparungen möglich.<sup>[11]</sup> So werden für die öffentliche Beleuchtung in Deutschland jährlich  $4 \cdot 10^9$  kWh Strom benötigt. Diese Menge entspricht dem Gesamtenergiebedarf der drei Bundesländer Berlin, Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern.<sup>[12]</sup>

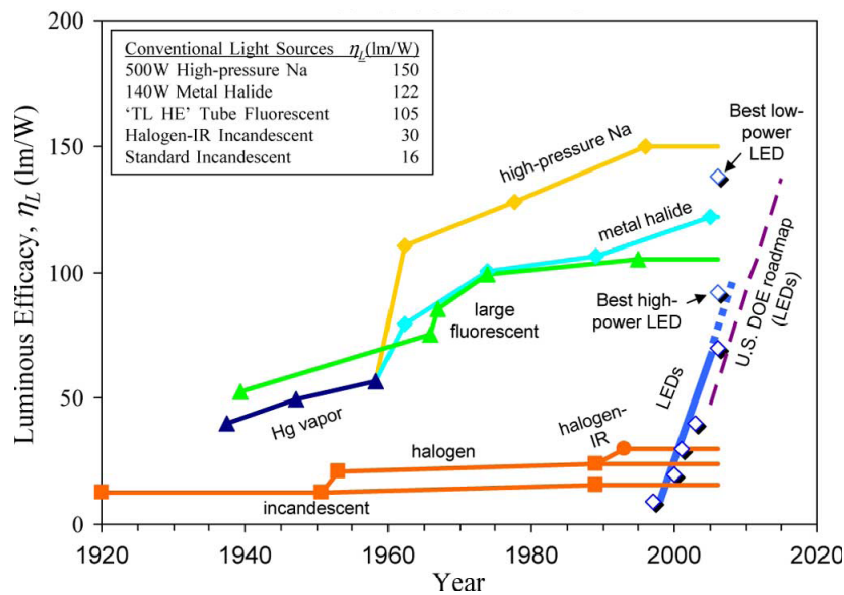
Im Jahre 2006 betrug der weltweite Markt für elektrische Lichtquellen 14 Milliarden Einheiten, die sich aus Glüh- und Halogenlampen (11 Mrd.), Fluoreszenzlampen (2,8 Mrd.) und Hochdruckgasentladungslampen (0,2 Mrd.) zusammensetzen.<sup>[13]</sup> Allein in Europa wurden 2007 1,8 Milliarden Glühlampen verkauft.<sup>[11]</sup> Diese Lampen, die im 19. Jahrhundert als erste elektrisch betriebene Lichtquellen entdeckt wurden, setzen lediglich 5 % ihres Energieverbrauchs in Licht um. Die restliche Energie verpufft wirkungslos in Form von Wärme.<sup>[13,14]</sup> Wie Abbildung 1-1 zeigt, kann durch den Einsatz von effizienteren Lichtquellen der Anteil für Beleuchtung am Gesamtstromverbrauch deutlich gesenkt werden. Dabei geht man von einem möglichen Einsparungspotential von bis zu 80 % aus.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1-1. Vergleich der Effizienz verschiedener Lichtquellen.**<sup>[15]</sup>

Die EU kündigte deshalb eine schrittweise Verbannung der Glühlampe vom europäischen Markt ab September 2009 an. Ab 2010 sollen dann auch Leuchtstoffröhren schrittweise vom Markt genommen werden.<sup>[11]</sup> Die Umweltvorteile der Energiesparlampen sind den Verbrauchern einer Umfrage zufolge bewusst. Deutlich weniger wahrgenommen werden von den Kunden im Gegensatz zu den höheren Anschaffungskosten aber die wirtschaftlichen Vorteile infolge der Stromeinsparungen, die sich bei der Betrachtung der gesamten Nutzungsdauer ergeben. 2004 wurden in 71 % der Haushalte in Deutschland bereits durchschnittlich 6,5 Energiesparlampen eingesetzt. Argumente, die bei dieser Umfrage gegen die Anschaffung von Energiesparlampen vorgebracht wurden, waren u.a. der lange Zeitraum bis sich die höheren Anschaffungskosten amortisiert haben (13 %), die Form der Lampen (10 %) und die Farbtemperatur (8 %). Ein Problem stellt aber auch die Entsorgung dieser quecksilberhaltigen Lampen dar, die eigentlich über den Sondermüll entsorgt werden müssen. Diesen Entsorgungsweg wählt aber nur jeder Fünfte. Alle anderen Lampen gelangen in den Restmüll.<sup>[5,16]</sup>

Eine umweltfreundliche Alternative zu den Energiesparlampen stellen Leuchtdioden (LEDs) dar, die mittlerweile die Effizienz von Halogen- und Kompaktfluoreszenzlampen erreicht haben (siehe Abbildung 1-2). Der Stromverbrauch lässt sich mit LEDs um bis zu 80 % reduzieren. LEDs sind den Energiesparlampen aber nicht nur im Energieverbrauch überlegen, sondern auch im Bereich der Leuchtkraft und Lebensdauer, die bis zu 100.000 h im Dauerbetrieb beträgt. Die Lebensdauer einer Halogenlampe liegt bei etwa 3 Jahren - Energiesparlampen erreichen eine Lebensdauer von bis zu 8 Jahren. Neben der hohen Lebensdauer und den damit verbundenen geringen Wartungskosten zeichnen sich LEDs aber auch durch ihre hohe Umweltverträglichkeit aus. So enthalten sie nicht nur kein Quecksilber, sondern vermeiden auch Lichtverschmutzung durch die Möglichkeit zur exakten Lichtlenkung (kleine Abstrahlwinkel).<sup>[7,11,13-15,17-23]</sup>



**Abbildung 1-2. Entwicklung der Effizienz der Lichtausbeute weißer Leuchtmittel zwischen 1920 und 2020.**<sup>[24]</sup>

LEDs können in jedes Lampendesign integriert werden, da bei diesem Leuchtmittel keine Sekundäroptik benötigt wird. Auch ein Dimmen zur Anpassung an die jeweiligen Helligkeitsverhältnisse ist möglich. Darüber hinaus sind LEDs unempfindlich gegenüber Vibrationen und Stößen.<sup>[25]</sup>

Eine Marktanalyse des amerikanischen Unternehmens Ecos Consulting ergab, dass im Jahr 2025 fast jede dritte Lichtquelle auf dieser Technik beruhen wird. Bei einem breiten Einsatz von LEDs kann Berechnungen des amerikanischen Energieministeriums zufolge der weltweite Stromverbrauch bis 2025 um etwa 10 % gesenkt werden.<sup>[14,17]</sup>

## 2 LEDs – Leuchtmittel der Zukunft

### 2.1 Weiße LEDs

Bereits seit den 60er Jahren sind LEDs kommerziell erhältlich.<sup>[13]</sup> Allerdings waren zunächst in erster Linie nur orange oder rote LEDs auf der Basis von  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  möglich bzw. effizient genug. Der Durchbruch für weiße LEDs begann erst 1994 mit der Entwicklung einer effizienten, blauen LED auf der Basis von  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{N}$  auf Saphirsubstrat durch *Nakamura*.<sup>[21]</sup> Im Jahre 1996 konnte dann die erste weiße LED im Handel erworben werden, die aus einem InGaN-Chip und  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  als Phosphor bestand.<sup>[19]</sup> Seither konnte eine rasche Steigerung der Leuchteffizienz bei den weißen LEDs beobachtet werden. So betrug diese Ende 2006 bereits 150 lm/W bei einer Stromstärke von 20 mA in Laborversuchen.<sup>[26]</sup> Vor kurzem brachte *Nichia* eine solch effiziente LED unter dem Namen „RAIJIN“ auch auf den Markt.<sup>[27]</sup>

Prinzipiell ist weißes Licht nur durch die Kombination von verschiedenfarbigen Komponenten möglich, wobei bei den LEDs unterschiedliche Ausführungen bekannt sind. Eine Möglichkeit stellt das additive Mischen der Emissionen von drei monochromatischen LEDs dar. Nachteile dieser Methode sind aber die geringe Farbwiedergabe und die Temperaturabhängigkeit der Emissionsfarbe. Letztere kann nur über eine entsprechend aufwendige Regelungselektronik ausgeglichen werden.<sup>[28]</sup>

Daneben kann weißes Licht aber auch durch den Einsatz von Leuchtstoffen (sogenannten Phosphoren) erzeugt werden, die auf den Halbleiter aufgebracht werden (siehe Abbildung 2-1). Hierbei sind drei grundlegende Konzepte bekannt.<sup>[29]</sup>

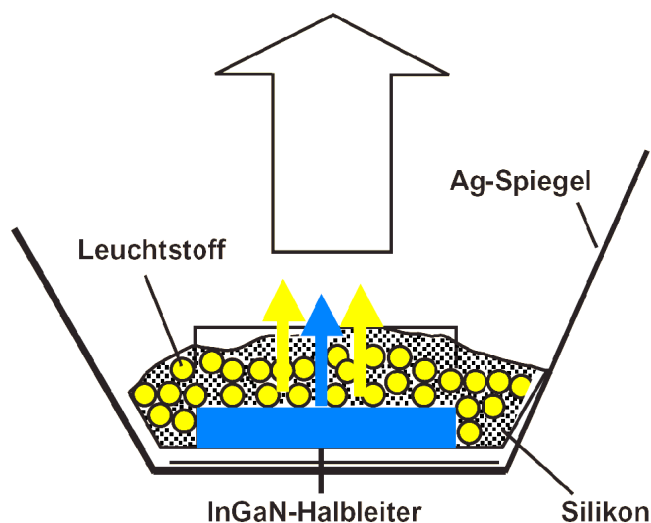
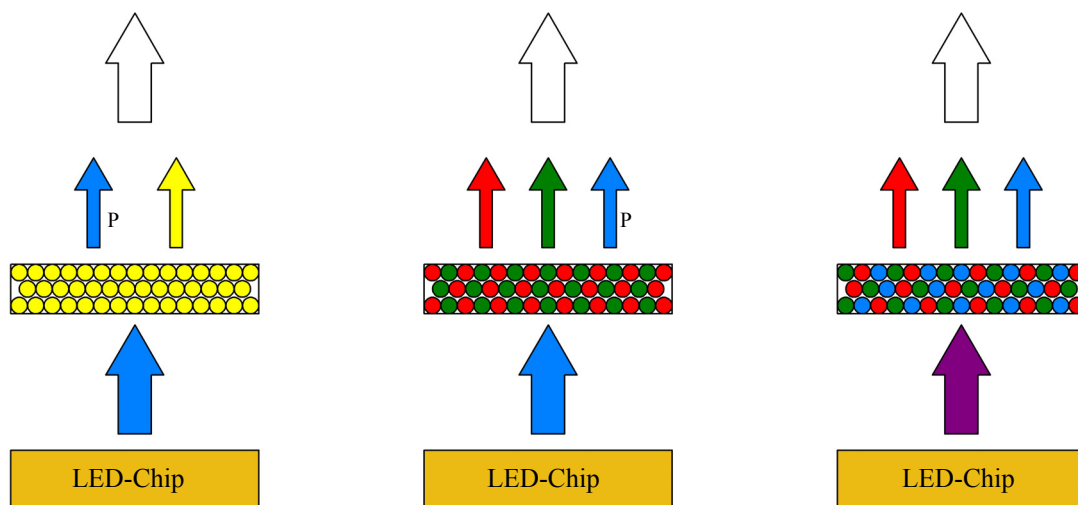


Abbildung 2-1. Schematischer Aufbau einer phosphor-konvertierten LED.<sup>[13]</sup>

Die einfachste Variante ist die sogenannte 1-pcLED, zu der die bereits oben erwähnte Kombination eines InGaN-Chips mit YAG:Ce<sup>3+</sup> zählt. Diese Kombination zeigt eine starke Abhängigkeit der Farbwiedergabe von der Betriebstemperatur<sup>[30]</sup> und das erzeugte Licht wirkt für den Betrachter aufgrund der fehlenden Rotkomponente im Spektrum kalt-weiß.<sup>[31]</sup> Die Qualität von LEDs bezüglich des Color Rendering Index, der Farbtemperatur und des Farbbereichs kann durch die Kombination eines roten und grünen Phosphors mit einem blauen InGaN-Chip verbessert werden (2-pcLEDs). Bereits seit den 70er Jahren wird ein ähnliches Konzept in Dreibandlampen wie z.B. Energiesparlampen oder Leuchtstoffröhren eingesetzt. Durch die Kombination von roter, grüner und blauer Spektralfarbe kann theoretisch jede Farbe erzeugt werden. Darüber hinaus existieren auch sogenannte 3-pcLEDs. Hierbei wird eine LED, die im UV-A-Bereich emittiert, mit einem roten, grünen und blauen Phosphor beschichtet, die das Primärlicht vollständig konvertieren. Energetisch betrachtet ist diese Variante allerdings ungünstiger als eine 2-pcLED, die einen kleineren Stokes-Shift und dadurch einen geringeren Energieverlust aufweist.<sup>[13]</sup> Abbildung 2-2 zeigt den schematischen Aufbau phosphorkonvertierter LEDs.



**Abbildung 2-2. Schematischer Aufbau von phosphorkonvertierten LEDs in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Phosphore (durch unterschiedlich farbige Kugeln symbolisiert).** <sup>in Anlehnung an [29]</sup>

## 2.2 Kenngrößen und Kriterien für LEDs und ihre Phosphore

So unterschiedlich wie die Einsatzgebiete für LEDs sind, so verschieden sind auch die Anforderungen, die an das Leuchtmittel gestellt werden. Deshalb wurden zur Beurteilung und Charakterisierung von LEDs und ihren Phosphoren verschiedene Kenngrößen und Kriterien eingeführt. Die wichtigsten dieser Merkmale und Begriffe werden im Folgenden kurz vorgestellt.



- CIE-Farbdigramm: In diesem Diagramm (siehe Abbildung 2-3), das 1931 von der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission International d'Eclairage) eingeführt wurde, werden die Farbkoordinaten ( $x + y + z = 1$ ) von Leuchtstoffen graphisch dargestellt. Dabei werden alle Farbtöne, die durch additives Mischen von Spektralfarben erhalten werden können, in einer Ebene abgebildet. Die reinen Farben liegen auf der umgebenden Parabel. Die Farbkoordinaten von Leuchtstoffen für Displayanwendungen befinden sich idealerweise möglichst nah an den Kanten des Diagramms, das neben der Farbe auch Informationen über die Farbsättigung enthält.<sup>[32,33]</sup>

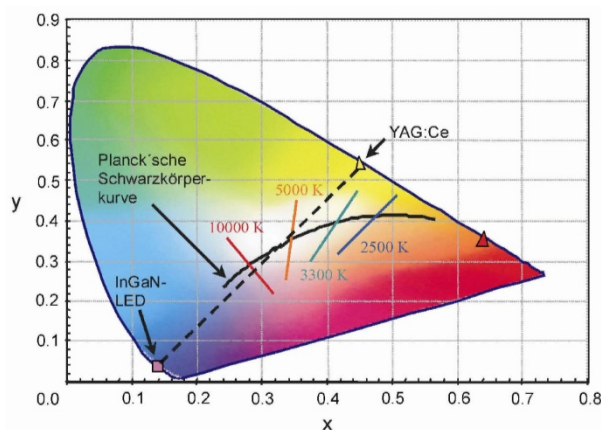


Abbildung 2-3. CIE-Farbdigramm.<sup>[18]</sup>

- Color Rendering Index (CRI): Der Color Rendering Index stellt ein quantitatives Maß für die Farbwiedergabe einer LED oder eines Phosphors dar. Dieser Wert, der zwischen 0 und 100 liegen kann, wird aus dem Vergleich der Reflexionsspektren ausgewählter Testfarben berechnet. Dabei weisen Schwarzkörperstrahler bzw. Sonnenlicht einen maximalen CRI-Wert von 100 auf.<sup>[33,34]</sup>
- Degradation: Als Degradation einer LED bezeichnet man die Verringerung der Lichtleistung, die verschiedene Ursachen haben kann.<sup>[18]</sup>
- Halbwertsbreite (FWHM) der Emissionsbande: Die Halbwertsbreite der Emissionsbande eines Lumineszenzzentrums in einem Phosphor ist gemäß Gleichung (2-1) abhängig vom Stokes-Shift der Verbindung. Diese gilt für die HT-Näherung.<sup>[35]</sup>

$$FWHM = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sqrt{2kT} \cdot \sqrt{2SS/2} \quad (2-1)$$

*FWHM*: Halbwertsbreite der Emissionsbande [eV]

*k*: Boltzmann-Konstante

*T*: Temperatur

*SS*: Stokes-Shift

- Dotierungsgrad: Dieser gibt den molaren Anteil des Aktivators (z.B.  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) an einer Verbindung an.<sup>[18]</sup>
- Konzentrationsquenching ( $CQ$ ): Sobald ein gewisser Dotierungsgrad bei einer Verbindung überschritten wird, nimmt die Leuchtintensität des Phosphors ab. Dieser Effekt wird Konzentrationsquenching genannt.<sup>[18]</sup>
- Korrelierte Farbtemperatur ( $CCT$ ): Zur Bestimmung der korrelierten Farbtemperatur vergleicht man die emittierte Strahlung der LED mit der Planckschen Schwarzkörperstrahlung.<sup>[18]</sup>
- Lumenäquivalent ( $LE$ ): Das Lumenäquivalent wird definiert als der Quotient aus Lichtstrom ( $\text{lm}$ ) und Leistung ( $\text{W}$ ). Es ist abhängig von der spektralen Energieverteilung sowie von der Empfindlichkeit des menschlichen Auges (siehe Gleichung (2-2)).<sup>[34,36]</sup>

$$LE = \int_{360}^{780} V(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (2-2)$$

$LE$ : Lumenäquivalent [ $\text{lm/W}$ ]

$V(\lambda)$ : Spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges

$P(\lambda)$ : Spektrale Energieverteilung

- Quantenausbeute ( $QE$ ): Wie Gleichung (2-3) zeigt, gibt die Quantenausbeute den Anteil der konvertierten Photonen an, die nach der Absorption wieder emittiert werden.<sup>[33]</sup>

$$QE = \frac{n(\text{emittierte Photonen})}{n(\text{absorbierte Photonen})} \quad (2-3)$$

$QE$ : Quantenausbeute

$n$ : Anzahl

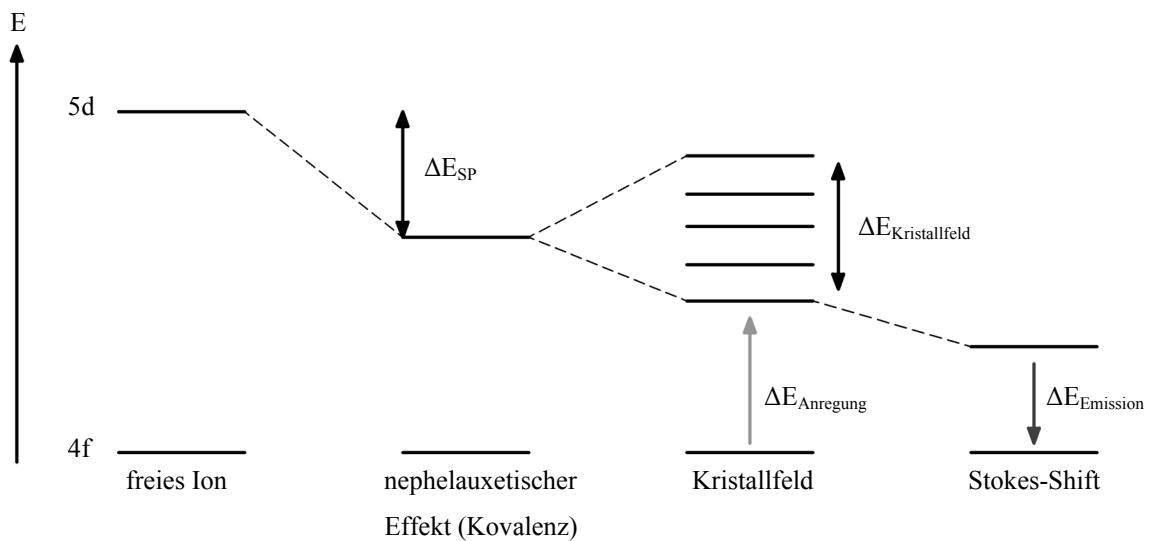
- Stokes-Shift: Dabei handelt es sich um die Differenz zwischen den beiden Positionen des Absorptions- und des Emissionsmaximums im Lumineszenzspektrum. Der Stokes-Shift wird meist in der Einheit [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben.<sup>[37]</sup>
- Thermal Quenching ( $TQ$ ): Unter dem Effekt des Thermal Quenchings versteht man die Verringerung der Leuchtintensität einer LED bzw. eines Phosphors, die durch eine Erhöhung der Temperatur verursacht wird.<sup>[18]</sup>

## 2.3 Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}^{2+}$

Die Aktivatoren von Phosphoren können anhand ihrer Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter in zwei Klassen eingeteilt werden, da diese Einfluss auf die Halbwertsbreite der Emissionsbande hat. So erhält man bei einer schwachen Wechselwirkung der Energiezustände der dotierten Ionen mit dem Wirtsgitter eine charakteristische Linienemission, wie sie z.B. bei  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen ( $4f^n$ ) beobachtet werden kann.<sup>[33]</sup> Die dabei stattfindenden  $4f^6 (^5D_0) \rightarrow 4f (^7F_J)$ -Übergänge sind paritätsverboten und dadurch verhältnismäßig intensitätsschwach und langsam.<sup>[38]</sup>

Mehr oder weniger stark verbreiterte Emissionsbanden ergeben sich hingegen aus der starken Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen des Aktivators  $\text{Eu}^{2+}$  und dem Wirtsgitter.<sup>[33]</sup> Bei den dabei stattfindenden  $4f^7 (^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d$ -Übergängen handelt es sich um erlaubte Übergänge, die Abklingzeiten unterhalb von einer Mikrosekunde aufweisen.<sup>[39]</sup> Die Anregung erfolgt im UV- bis blauen Spektralbereich.<sup>[31]</sup>

Das Auftreten von  $\text{Eu}^{2+}$ - bzw.  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen als Aktivatoren einer Verbindung ist dabei abhängig vom jeweiligen Anion sowie der Koordination der Lage in der Kristallstruktur.<sup>[40]</sup> Im Folgenden soll lediglich auf die Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen eingegangen werden, da diese nicht nur beim Einsatz einer reduzierenden Atmosphäre während der Synthese, sondern auch bei reduzierenden Gittern, wie z.B. bei Silicaten, Nitridosilicaten, Sulfiden, Sulfidosilicaten, Oxoboraten, Nitridoboraten, Boriden und Cyanamiden bis auf wenige Ausnahmen als Aktivatoren vorliegen.<sup>[41-49]</sup>



**Abbildung 2-4. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der Kovalenz des Wirtsgitters, des Kristallfeldes und dem Stokes-Shift.** in Anlehnung an [50]

Der Ionenradius der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen entspricht in etwa dem Radius von  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen, wodurch beide Kationen ähnliche strukturelle Eigenschaften aufweisen.<sup>[40]</sup> Die optischen Eigenschaften der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen werden stark von der jeweiligen Umgebung beeinflusst (Abbildung 2-4). Dabei kann die Emissionsfarbe durch Variation des Kristallfeldes und der Kovalenz des Wirtsgitters vom blauen bis roten Farbbereich eingestellt werden.<sup>[31]</sup> So ergibt sich bei einer Koordination der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{N}^{3-}$ -Ionen im Vergleich zu  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine größere Wechselwirkung zwischen den Ionen. Diese beeinflusst zum einen die Lage des angeregten Zustandes ( $4f^65d$ ) (nephelauxetischer Effekt). Zum anderen verursacht diese Koordination auch eine größere Kristallfeldaufspaltung der 5d-Niveaus, wodurch diese eine stärkere Absenkung bezüglich der Energie erfahren. Die Emissionsbande wird demzufolge tendenziell in den roten Bereich verschoben.<sup>[38,51]</sup>

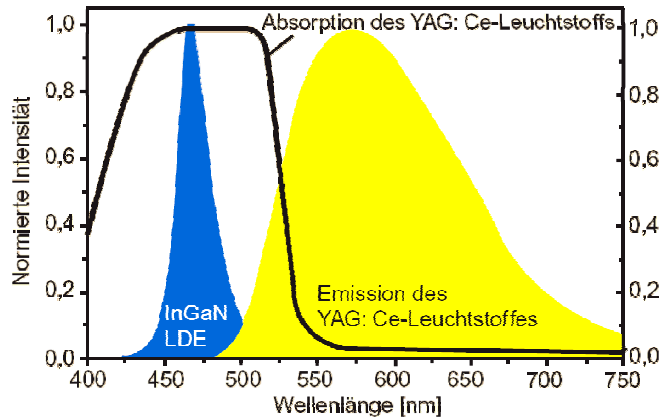
## 2.4 Phosphore für weiße (pc)LEDs

Phosphore nehmen bei der Entwicklung von LEDs eine Schlüsselrolle ein, da sie die vom Chip der LED emittierte Strahlung (UV- oder blaues, sichtbares Licht) in Licht im erwünschten Spektralbereich konvertieren.<sup>[52]</sup> Die auf dieser Technik basierenden Leuchtmittel werden deshalb auch als phosphor-konvertierte (pc)LEDs bezeichnet.

Auch bei anderen Leuchtmitteln spielen Phosphore eine große Rolle. Die in diesen Bereichen mittlerweile gut entwickelten Verbindungen sind aber für eine Anwendung in LEDs nicht geeignet, da sie keine entsprechend starke Absorption des Primärlichts im erforderlichen Spektralbereich aufweisen.<sup>[53]</sup> Daneben muss ein idealer LED-Phosphor aber eine Reihe weiterer Bedingungen wie z.B. eine hohe Quantenausbeute, ein geringes Thermal Quenching, einen konstanten Farbpunkt oder eine schmale Halbwertsbreite der Emissionsbande erfüllen. Es gibt aber auch Eigenschaften, die nicht direkt mit den Lumineszenzeigenschaften des Materials zusammenhängen. So müssen potentielle Phosphore eine hohe thermische Stabilität sowie eine gute Beständigkeit gegenüber elektromagnetischer Strahlung und Chemikalien aufweisen. Ebenfalls wichtig ist eine einheitliche Partikelgröße des Materials, die idealerweise im Bereich von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.<sup>[51,54,55]</sup>

Die Anzahl an geeigneten Phosphoren für LED-Anwendungen ist derzeit noch begrenzt. Bis vor einiger Zeit wurden kommerziell hauptsächlich Orthosilicate (z.B.  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ), Aluminate (z.B.  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ) oder Sulfide (z.B.  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ) eingesetzt. 1-pcLEDs, bei denen  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  als Phosphor eingesetzt wird, weisen aber ein schlechtes Color-Rendering auf, da hierbei der rote Spektralbereich vernachlässigt wird

(siehe Abbildung 2-5). Letzteres konnte zwar durch den Einsatz von sulfidischen Verbindungen verbessert werden, diese haben aber nur eine geringe Stabilität und zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Farbpunkts.<sup>[13,19,30,54-60]</sup>



**Abbildung 2-5. Spektrum einer weißen 1-pcLED aufgebaut aus einem InGaN-Chip und YAG:Ce<sup>3+</sup> als Phosphor.<sup>[13]</sup>**

Auf der Suche nach potentiell geeigneten Phosphoren wurden die (Oxo)nitrido(alumo)silicate lange Zeit nicht beachtet, da zunächst relativ wenig über die Strukturen dieser Verbindungen bekannt war und eine allgemeine Syntheseroute ebenfalls fehlte.<sup>[55]</sup> Durch die Koordination der Seltenerdmetalle mit N-Atomen weisen diese Verbindungen einen starken nephelauxetischen Effekt sowie eine große Kristallfeldaufspaltung auf. Dadurch ergeben sich im Vergleich zu den oxidischen Materialien längere Anregungs- und Emissionswellenlängen.<sup>[51,61-65]</sup> Diese nitridischen Phosphore zählen mittlerweile zu den besten Materialien für die optische Wellenlängenkonvertierung.<sup>[66]</sup> So zeichnen sich diese Verbindungen durch einen geringen Stokes-Shift, eine gute Quantenausbeute, eine hohe chemische und thermische Stabilität sowie ihre Umweltverträglichkeit aus.<sup>[51,53,61,67-75]</sup> Die bei den Sialonen häufig beobachtete Phasenbreite infolge der SiN-AlO-Substitution ermöglicht außerdem eine Optimierung der optischen Eigenschaften der entsprechenden Leuchtstoffe.

Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften wurden neben den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sialonen eine Vielzahl an (Oxo)nitrido(alumo)silicaten auf ihre Eignung als Wirtsgitter für seltenerd-dotierte Phosphore untersucht. In Tabelle 2-1 sind einige dieser Materialien mit der Lage der Absorptions- und Emissionsbanden der Eu<sup>2+</sup>- bzw Ce<sup>3+</sup>-Ionen in Abhängigkeit vom jeweiligen Wirtsgitter aufgelistet.

**Tabelle 2-1. Beispiele für potentielle LED-Phosphore aus dem Bereich der (Oxo)nitrido(alumo)silicate.**

Wirtsgitter	Absorptions- maximum [nm]	Emissions- maximum [nm]	Literatur
$M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba)	355, 394, 460, 496 334, 395, 465, 505 334, 395, 460, 504	605 (Ca), 610 (Sr), 574 (Ba)	[53,55,61,76-93]
$MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba)	341, 395, 436 341, 387, 440 327, 406, 460	560 (Ca), 530 – 570 (Sr), 499 (Ba)	[20,51,54,82,94-102]
$MSi_2O_2N_2:Ce^{3+}$ (M = Ca, Sr, Ba)	336 355 308	392 (Ca), 473 (Sr), 396 (Ba)	[103]
$MYSi_4N_7:Eu^{2+}$ (M = Sr, Ba)	340, 382 – 386 348, 385	548 – 570 (Sr), 503 – 527 (Ba)	[45,51,104]
$MYSi_4N_7:Ce^{3+}$ (M = Sr, Ba)	320, 340 318, 338	450 (Sr), 415 – 420 (Ba)	[45,104]
$MAISi_5O_2N_7:Eu^{2+}$ (M = Sr, Ba)	315 312	488 – 500 (Sr), 482 – 500 (Ba)	[105-107]
$SrAl_2SiO_3N_2:Eu^{2+}$	350 - 400	475	[107]
$MSiAlN_3:Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr)	320, 470 UV – 500	649 (Ca), 610 (Sr)	[31,68-70,72,108-124]
$CaSiAlN_3:Ce^{3+}$	310, 350 – 560	570 – 603	[66]
$SrAlSi_4N_7:Eu^{2+}$	310 – 450	632	[125,126]
$Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$	405, 455	525	[109,114,127]
$LiSi_2N_3:Eu^{2+}$	310	580	[128]
$LiSi_2N_3:Ce^{3+}$	313, 344	450	[128]

## 2.5 Anwendungsbeispiele für LEDs

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für LEDs findet man diese Leuchtmittel in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens. LEDs werden nicht nur für herkömmliche Beleuchtungszwecke, wie z.B. die Ausleuchtung von Schaufenstern, Vitrinen oder die klassische Architekturbeleuchtung eingesetzt, sondern auch als Kamerablitzlicht, als Hintergrundbeleuchtungen für Displays von Mobiltelefonen und Fernsehern oder in der Signalgebung. Mittlerweile werden LEDs sehr häufig in der Automobilbranche z.B. bei Blinkern, Bremsleuchten und Innenraumbeleuchtungen verwendet. Im Jahr 2008 wurden die ersten Frontscheinwerfer auf LED-Basis zugelassen.<sup>[14,17,18,129]</sup>

Von den zahlreichen Einsatzmöglichkeiten sollen im Folgenden die Straßenbeleuchtung und die Verkehrsampeln auf LED-Basis die Vorteile dieser Technik verdeutlichen.

### 2.5.1 Straßenbeleuchtung auf LED-Basis

Eine Straßenbeleuchtung auf LED-Basis, wie sie bereits in Düsseldorf, Diex oder Hörbranz getestet wird,<sup>[25,130]</sup> stellt eine gute Alternative zu den bislang verwendeten Quecksilberdampf-, Natriumdampf- und Metallhalogeniddampflampen dar. Trotz der hierfür benötigten hohen Anfangsinvestitionen für die Kommunen ergeben sich daraus große wirtschaftliche und ökologische Vorteile.<sup>[131,132]</sup>

Die 25 Mitgliedsstaaten der EU geben pro Jahr in etwa 4,8 Milliarden Euro für die öffentliche Beleuchtung aus. Innerhalb dieser Staaten gibt es ca. 50 Millionen Straßenlampen, die bei einem jährlichen Energieverbrauch von annähernd  $300 \cdot 10^{15}$  J in etwa  $13 \cdot 10^6$  t CO<sub>2</sub> erzeugen.<sup>[5,133]</sup>



**Abbildung 2-6. LED-Straßen- und Parkplatzbeleuchtung auf Basis von Solarenergie in der Ortschaft Hörbranz, Österreich.**

Im Vergleich zu den Natriumdampflampen verbrauchen Straßenbeleuchtungen auf LED-Basis mindestens 40 % weniger Energie. Bei einer stufenlosen Dimmung sind sogar Einsparungen bis zu 60 % möglich.<sup>[12]</sup> In den beiden österreichischen Ortschaften Diex und Hörbranz wird die LED-Straßenbeleuchtung (siehe Abbildung 2-6) sogar auf Basis von Solarenergie betrieben.<sup>[25]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Leuchtmittel liegt in ihrer hohen Lebensdauer und den geringen Wartungskosten, da sie fast wartungsfrei sind. Darüber hinaus erzeugen LEDs ein blendfreies Licht mit verbesserter Farbwiedergabe und Helligkeit im Vergleich zu herkömmlichen Straßenlaternen. Man erhält eine gleichmäßigere Ausleuchtung ohne Schattenlöcher zwischen den einzelnen Lampen. Außerdem kann durch eine präzise Lichtlenkung und Lichtfarbsteuerung die Lichtverschmutzung vermieden und zum Schutz von Insekten beigetragen werden, die durch herkömmliche Lampen angezogen werden.<sup>[12,15,130,131,134]</sup>

### 2.5.2 Verkehrsampelanlagen auf LED-Basis

Neben der Straßenbeleuchtung stellen auch Verkehrsampelanlagen eine gute Einsatzmöglichkeit für LEDs dar. So wurden bis zum Jahr 2005 über 100 Ampelanlagen in Aachen auf LED-Technik umgerüstet, wodurch pro Jahr etwa 215.000,- € eingespart werden.<sup>[135]</sup> Ein Vorteil dieser Anlagen besteht in den niedrigen Energie- und Betriebskosten.<sup>[136]</sup> Im Gegensatz zu den herkömmlichen Leuchtmitteln, die zweimal im Jahr ausgetauscht werden müssen, weisen die LEDs eine deutlich längere Lebensdauer auf. So erfolgt ein Austausch der LEDs nur etwa alle 10 Jahre, wodurch 30 % der bisherigen Wartungskosten eingespart werden können.<sup>[135,136]</sup> Daneben kann der Energieverbrauch beim Einsatz von Verkehrsampelanlagen auf LED-Basis gegenüber Anlagen, die mit herkömmlichen Leuchtmitteln betrieben werden, um 60 bis 90 % reduziert werden.<sup>[17]</sup> Ein nächtliches Abschalten der bislang verwendeten Ampeln würde pro Nacht und Anlage nur eine Einsparung von etwa 0,5 € bewirken.<sup>[137]</sup> Desweiteren ist aber auch die Leuchtkraft der Ampelanlage auf LED-Basis sehr hoch, wodurch das Signal selbst bei starkem Sonnenlicht gut zu erkennen ist. Dies führt neben den wirtschaftlichen Aspekten auch zu einer erhöhten Sicherheit beim Einsatz dieser neuen Technik.<sup>[136,137]</sup>



### 3 Silicatverwandte nitridische Verbindungen

#### 3.1 Klassische Oxosilicate

Neben Sauerstoff ist Silicium das am weitesten verbreitete Element der Erdkruste, die zu 91,5 Prozent aus  $\text{SiO}_2$  und Silicaten besteht. Es ist deshalb nicht weiter verwunderlich, dass die Oxosilicate die umfangreichste Verbindungsklasse im Bereich der anorganischen Chemie darstellen.<sup>[138,139]</sup>

Die anionischen Teilstrukturen dieser Silicate sind bis auf wenige Ausnahmen aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Neben dieser tetraedrischen Umgebung der Si-Atome mit O-Atomen wurden vor allem in Hochdruckmodifikationen dieser Verbindungsklasse (z.B.  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ ,<sup>[140,141]</sup>  $\text{MgSiO}_3$ )<sup>[142,143]</sup> auch höhere Koordinationen (CN = 5 oder 6) beobachtet. Auf diese soll im weiteren Verlauf aber nicht näher eingegangen werden.

1954 berichtete *Weiss* über eine Modifikation von  $\text{SiO}_2$ , die isostrukturell zu  $\text{SiS}_2$  ist. Dieses faserige  $\text{SiO}_2$  ist bislang das einzige Beispiel für die Kantenverknüpfung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern.<sup>[144]</sup> Bis heute konnte aber weder die Struktur noch die Existenz dieser Verbindung zweifelsfrei verifiziert werden. Eine Flächenverknüpfung der Tetraeder konnte hingegen bei den Silicaten noch nicht beobachtet werden.<sup>[138]</sup>

Silicate weisen eine außergewöhnlich große strukturelle Vielfalt auf, die einerseits durch die zahlreichen Anordnungsvariationen der Tetraeder, zum anderen aber auch durch den Einbau von unterschiedlichen Kationen (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) und Anionen (z.B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) in die Lücken der anionischen Teilstrukturen bedingt wird. Anhand der aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gebildeten Einheiten können die Verbindungen in die sieben Gruppen Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicat unterteilt werden.<sup>[138]</sup>

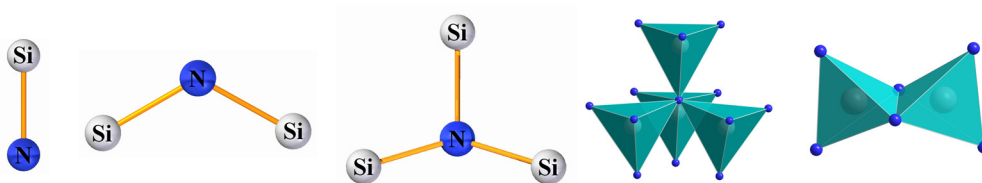
Für eine detailliertere Beschreibung der Kristallstrukturen wurde von Liebau eine systematische Klassifizierung eingeführt. Hierbei wird u.a. die Translationsperiode (P), die Verzweigtheit (N), der Verknüpfungsgrad ( $Q^s$ ;  $s = 0 - 4$ ), der die Anzahl der verknüpfenden Ecken eines Tetraeders angibt, sowie der Verknüpfungstyp (L) bestimmt. Letzterer gibt in Einheiten zwischen 0 und 3 die Art der Verknüpfung der einzelnen Baueinheiten untereinander an, wobei 0 für nicht verknüpft und 3 für flächenverknüpft steht.<sup>[145]</sup>

Darüber hinaus haben diese strukturell interessanten Verbindungen aber auch industrielle Bedeutung. So werden einige Silicate, wie z.B. Granat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , Topas  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$ , Olivin  $(\text{Fe},\text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$  und Zirkon  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$  als Schmucksteine genutzt. Die beiden letztgenannten Verbindungen werden auch als Rohstoffe für feuerfeste Steine

und als Formsand in Gießereien eingesetzt.<sup>[138]</sup> Dies sind aber nur wenige Beispiele für die unzähligen vielen Anwendungsmöglichkeiten von Silicaten in der Industrie.

### 3.2 (Oxo)nitridosilicate

(Oxo)nitridosilicate leiten sich formal durch eine partielle bis vollständige Substitution der O-Atome durch N-Atome von den klassischen Oxosilicaten ab, wobei es durch diesen Austausch zu einer bedeutenden Erweiterung der strukturellen Vielfalt kommt. So können die N-Atome im Vergleich zu den O-Atomen nicht nur terminal ( $N^{[1]}$ ) oder zweifach verbrückend ( $N^{[2]}$ ) auftreten, sondern auch dreifach ( $N^{[3]}$ ) (z.B.  $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ )<sup>[146]</sup> und vierfach ( $N^{[4]}$ ) verbrückende Positionen (z.B.  $MYbSi_4N_7$  ( $M = Sr, Ba$ ))<sup>[46,147]</sup> einnehmen (siehe Abbildung 3-1). Neben den verschiedenen Möglichkeiten der Eckenverknüpfung der  $Si(N,O)_4$ -Tetraeder erlauben die N-Atome auch eine Verknüpfung über gemeinsame Kanten, wie sie z.B. in  $MSiN_2$  ( $M = Sr, Ba$ )<sup>[148]</sup>  $Ba_5Si_2N_6$ <sup>[149]</sup> oder  $BaSi_7N_{10}$ <sup>[150]</sup> beobachtet werden konnte. Diese tritt unabhängig vom Kondensationsgrad  $\kappa$  der Verbindungen auf, der das molare Verhältnis von Si zu (N,O) wiedergibt.<sup>[151]</sup>



**Abbildung 3-1. Verknüpfungsmöglichkeiten der N-Atome in (Oxo)nitridosilicaten.**

Bedingt durch die höhere Ladung der N-Atome und der daraus resultierenden größeren Vielfalt an Verknüpfungsmöglichkeiten liegt der Kondensationsgrad  $\kappa$  für die (Oxo)nitridosilicate in einem Bereich von  $1/4 \leq \kappa \leq 3/4$ , wobei bevorzugt Gerüststrukturen gebildet werden (siehe Tabelle 3-1). Ein Kondensationsgrad  $\kappa > 3/4$  würde zu einer kationischen Teilstruktur führen, die bislang nicht beobachtet werden konnte. Die klassischen Oxosilicate weisen dagegen nur einen Bereich für den Kondensationsgrad von  $1/4 \leq \kappa \leq 1/2$  auf.<sup>[145,151,152]</sup>

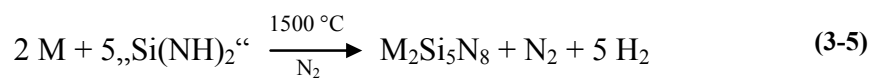
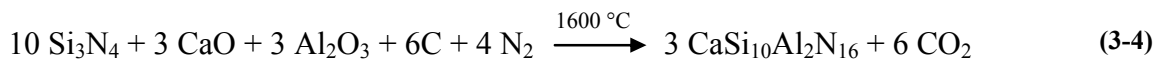
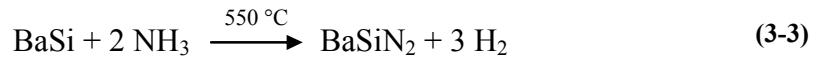
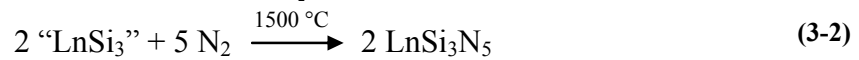
**Tabelle 3-1. Übersicht über die Kondensationsgrade  $\kappa$  von verschiedenen (Oxo)nitridosilicaten.**

Verbindung	Raumgruppe	$\kappa$	Struktur	Literatur
$\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (Ln = La - Pr, Gd)	<i>I4/mcm</i>	0,25	Inselsilicat	[153,154]
$\text{Ln}_4[\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2]$ (Ln = La, Lu)	<i>P2_1/c</i>	0,29	Gruppensilicat	[155,156]
$\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$	<i>P2_1/c</i>	0,29	Gruppensilicat	[157]
$\text{Pr}_3\text{Se}_2\text{SiN}_3$	<i>R \bar{3}</i>	0,33	Ringsilicat	[158]
$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$	<i>C2/c</i>	0,33	Gruppensilicat	[159]
$\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$	<i>P2_12_1</i>	0,33	Gruppensilicat	[149]
$\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$	<i>C2/m</i>	0,33	Gruppensilicat	[160]
$\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ (Ln = La - Pr)	<i>Cmca</i>	0,33	Kettensilicat	[161,162]
$\text{Eu}_2\text{SiN}_3$	<i>Cmca</i>	0,33	Kettensilicat	[163]
$\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$	<i>P \bar{1}</i>	0,35	Kettensilicat	[152]
$\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ (Ln/X = Ce/Br, Nd/Cl, Nd/Br)	<i>Pbam</i>	0,38	Schichtsilicat	[164]
$\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$	<i>Pa \bar{3}</i>	0,39	Gerüstsilicat	[165]
$\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$	<i>C2/c</i>	0,40	Bandsilicat	[160]
$\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$	<i>P2_13</i>	0,40	Schichtsilicat	[146]
$\text{M}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ (M = La - Pr)	<i>P \bar{1}, R \bar{3}</i>	0,40	Gerüstsilicat	[166]
$\text{M}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (M = Y, Sm)	<i>P \bar{4}2_1m</i>	0,43	Schichtsilicat	[167-171]
$\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$	<i>P \bar{6}</i>	0,43	Gerüstsilicat	[172]
$\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ (M = Ba, Eu)	<i>P3</i>	0,46	Schichtsilicat	[173]
$\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$	<i>Cmmm</i>	0,48	Gerüstsilicat	[174]
$\text{SrSiN}_2$	<i>P2_1/c</i>	0,50	Schichtsilicat	[148]
$\text{BaSiN}_2$	<i>Cmca</i>	0,50	Schichtsilicat	[148]
$\text{CaSiN}_2$	<i>Pbca</i>	0,50	Gerüstsilicat	[148]
$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$	<i>P2_1</i>	0,50	Schichtsilicat	[175]
$\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (M = Sr, Eu)	<i>P1</i>	0,50	Schichtsilicat	[75,176]
$\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ (Ln = Ce, Nd, Sm)	<i>P \bar{6}</i>	0,50	Gerüstsilicat	[177]
$\text{Li}_2\text{SiN}_2$	<i>Pbca</i>	0,50	Gerüstsilicat	[178]
$\text{MSiN}_2$ (M = Mg, Mn)	<i>Pna2_1</i>	0,50	Gerüstsilicat	[179,180]
$\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$	<i>P2_13</i>	0,55	Gerüstsilicat	[181]
$\text{M}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (M = La - Nd, Sm)	<i>P4bm</i>	0,55	Gerüstsilicat	[182,183,184]
$\text{BaEu}(\text{Ba}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$	<i>P2_13</i>	0,55	Gerüstsilicat	[185]
$\text{Ln}_{6+x/3}\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}\text{O}_{1-x}$ (Ln = Y, Gd - Lu)	<i>P31c</i>	0,55	Gerüstsilicat	[186]
$\text{MLnSi}_4\text{N}_7$ (M = Sr, Ba, Eu; Ln = Y, Yb)	<i>P6_3mc</i>	0,57	Gerüstsilicat	[43,45,46,147,187]
$\text{LnSi}_3\text{N}_5$ (Ln = La - Nd)	<i>P2_12_1</i>	0,6	Gerüstsilicat	[184,188]
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	<i>Cc</i>	0,63	Gerüstsilicat	[189]
$\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M = Sr, Ba, Eu)	<i>Pmn2_1</i>	0,63	Gerüstsilicat	[43,44]
$\text{LiSi}_2\text{N}_3$	<i>Cmc2_1</i>	0,67	Gerüstsilicat	[190]
$\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$	<i>Imm2</i>	0,67	Gerüstsilicat	[191]
$\text{MSi}_7\text{N}_{10}$ (M = Sr, Ba)	<i>Pc</i>	0,70	Gerüstsilicat	[150,192]
$\text{MSi}_6\text{N}_8$ (M = Sr, Ba)	<i>Imm2</i>	0,75	Gerüstsilicat	[193,194]

Bei gleichem Kondensationsgrad konnte sowohl innerhalb der Oxosilicate (z.B.  $\text{SiO}_2$ )<sup>[139]</sup> als auch innerhalb der Klassen der Nitridosilicate (z.B.  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M = Ca, Sr, Ba, Eu))<sup>[43,44,185,189]</sup> und der Oxonitridosilicate (z.B.  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (M = Ca, Sr, Ba, Eu))<sup>[75,175,176,195]</sup> die Ausbildung von topologisch unterschiedlichen Strukturen beobachtet werden, die eine Variation der physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingen können.

(Oxo)nitridosilicate sind aber nicht nur strukturell sehr interessant, sondern werden aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften in der Industrie u.a. als Strukturkeramiken eingesetzt. So zeichnen sich diese Materialien durch ihre hohe mechanische und thermische Belastbarkeit, ihre niedrige Dichte, ihr nicht-linear optisches Verhalten und ihre gute chemische Stabilität aus. Viele dieser Eigenschaften resultieren aus dem stark kovalenten Charakter der hochkondensierten Netzwerke, die von den  $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraedern aufgebaut werden.<sup>[31,181,196-203]</sup>

Für die Synthese von (Oxo)nitridosilicaten wird in der Literatur über verschiedene Verfahren, wie z.B. die Umsetzung von binären Nitriden (siehe Gleichung (3-1)),<sup>[180]</sup> die Azotierung von Legierungen (siehe Gleichung (3-2)),<sup>[184]</sup> die Gasreduktionsnitridierung (siehe Gleichung (3-3))<sup>[148]</sup> oder die carbothermische Reduktion mit anschließender Nitridierung (siehe Gleichung (3-4))<sup>[78]</sup> berichtet. Der bedeutendste Zugang zu diesen Verbindungsklassen ist aber die von *Schnick* vorgestellte Umsetzung eines Metalls oder Metallcarbonats mit einem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Precursor (siehe Gleichung (3-5)).<sup>[189,197]</sup>



### 3.3 Oxonitridoalumosilicate

Neben den (Oxo)nitridosilicaten leiten sich auch die Oxonitridoalumosilicate, die auch als Sialone bezeichnet werden, von den klassischen Oxosilicaten durch eine partielle O/N- und Si/Al-Substitution ab.

Diese Verbindungen sind seit Beginn der 70er Jahre im Blickpunkt der keramischen Grundlagenforschung, da sie sehr interessante Materialeigenschaften, wie z.B. eine große Härte, eine hohe chemische und thermische Widerstandsfähigkeit sowie eine geringe Porosität aufweisen. So eignen sich diese Materialien als Schneidwerkzeuge, Brenner, Schweißdüsen, Wärmetauscher oder für Bauteile im Antriebsbereich. Ein Verständnis der Struktureigenschaftenbeziehungen ist deshalb nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch aus technischer Sicht von großem Interesse.<sup>[196,204-209]</sup>

Die ersten Sialone wurden 1971/72 von der japanischen Arbeitsgruppe *Oyama, Kamigaito*<sup>[210]</sup> und den Engländern *Jack und Wilson*<sup>[211]</sup> durch das Heißpressen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1700 °C in Form von polykristallinem Material erhalten. Alternativ können diese Verbindungen auch in einem Hochfrequenzofen nach einer Modifizierung der Syntheseroute für (Oxo)nitridosilicate dargestellt werden, wobei die Materialien meist in Form von Einkristallen anfallen.<sup>[151,196,212,213]</sup>

Ein Problem bei der Aufklärung der Kristallstrukturen der Oxonitridoalumosilicate stellt die Differenzierung Si/Al und N/O dar. Dieses kann aufgrund der sehr ähnlichen Streufaktoren der Si- und Al-Atome bzw. der N- und O-Atome kaum mit Röntgenbeugungsexperimenten gelöst werden. Die Fragestellung nach einer Aus- oder Fehlordnung dieser Atome in einer Struktur kann nur mit Neutronendiffraktometrie eindeutig geklärt werden. Eine Alternative dazu stellt die Kombination von Röntgeneinkristallbeugungsexperimenten mit Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)<sup>[214,215]</sup> dar. Hiermit können anhand der ermittelten partiellen MAPLE-Werte (siehe Kapitel 5.7.1) Aussagen über eine mögliche Aus- oder Fehlordnung der Atome getroffen werden. In der Literatur wurde diese Fragestellung bereits für die Verbindungen  $\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ,<sup>[171]</sup>  $\text{Ln}_2\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{3,5}\text{N}_{3,5}$  (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd),<sup>[171]</sup>  $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ <sup>[146]</sup> und  $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ <sup>[216]</sup> sowohl mit dieser kombinierten Vorgehensweise als auch mit Neutronenbeugungsexperimenten untersucht. Hierbei erhielt man übereinstimmende Ergebnisse.<sup>[196]</sup>

Die bislang durchgeführten Strukturbestimmungen an Sialonen zeigen, dass diese Verbindungen häufig isotype Kristallstrukturen zu bekannten (Oxo)nitridosilicaten aufweisen. So ist z.B.  $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ <sup>[151]</sup> isotyp zu  $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$  (M = Sr, Ba),<sup>[46,147]</sup>  $\text{Nd}_3[\text{Si}_5\text{AlON}_{10}]$ <sup>[213]</sup> isotyp zu  $\text{Ln}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm),<sup>[182-184]</sup>  $\text{Y}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ <sup>[217]</sup> isotyp zu  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ <sup>[167-170]</sup> und  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ )<sup>[218]</sup> isotyp zu  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ .<sup>[191]</sup> Da AlN in Oxosilicaten SiO ohne Einfluss auf die Ladungsneutralität der Verbindung ersetzen kann, gibt es auch Sialone die isotyp zu Strukturen der klassischen Oxosilicate kristallisieren. Desweiteren sind aber auch einige Oxonitridoalumosilicate mit eigenem Strukturtyp beobachtet worden. Hierzu zählen u.a. die Materialien  $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}$ <sup>[219]</sup> und  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}]$  (Ln = Ce, Pr, Nd).<sup>[216]</sup> Bei all diesen Strukturen bevorzugen die N-Atome im Vergleich zu den O-Atomen tendenziell die gleiche oder höhere Koordination durch die Si/Al-Atome in Übereinstimmung mit den Pauling-Regeln.<sup>[196]</sup>



## 4 Präparative Methoden

### 4.1 Glovebox

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit einiger Edukte wurden alle für die Synthesen benötigten Verbindungen unter reiner Argonatmosphäre ( $O_2 < 1$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) in einer Glovebox (Typ UniLab UL-2306, Fa. MBraun, Garching) gelagert und gehandhabt. Darüber hinaus wurden auch die KBr-Presslinge für die IR-Spektroskopie in einer Glovebox präpariert.

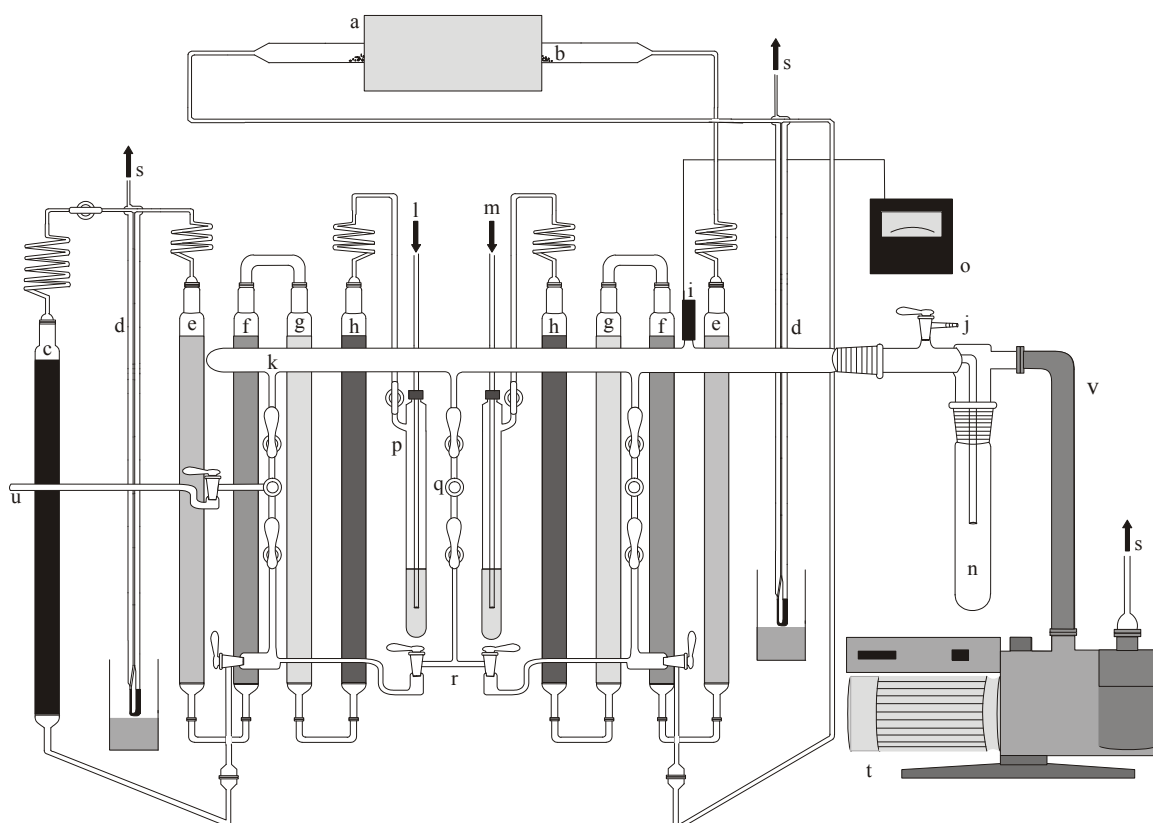
### 4.2 Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage

Als Schutzgase wurden während der Synthesen die kommerziell erhältlichen Gase Argon und Stickstoff eingesetzt, wobei letzteres teilweise auch als Synthesegas fungierte. Beide Gase müssen vor ihrer Anwendung gereinigt werden, da sie selbst in ihrer höchsten Reinheitsstufe neben geringen Mengen Feuchtigkeit auch Spuren an Sauerstoff enthalten. Argon enthält darüber hinaus Reste an Stickstoff.

Die Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage (siehe Abbildung 4-1) setzt sich aus zwei Abschnitten zusammen. Die Gase werden im ersten Bereich getrocknet bzw. gereinigt, ehe sie im zweiten Abschnitt, dem räumlich etwas vorgelagerten Verteilungsrechen, für Anwendungen zur Verfügung stehen. Dieser Rechen enthält mehrere Abgriffe, über die die Anlage mit den Syntheseapparaturen verbunden werden kann.

Vor der eigentlichen Reinigung bzw. Trocknung der Gase strömen diese zunächst über die Zuleitungen (l, m) durch einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler (p). Zum Schutz der Anlage vor einem möglichen Überdruck sind in diese Zuleitungen regelbare Druckminderer ( $p = 30 - 200$  mbar, Fa. GOK, Marktbreit) eingebaut. Die Entfernung der Feuchtigkeit erfolgt anschließend bei beiden Gasen mit Hilfe von vier Reinigungssäulen, die für beide Gase identisch mit einem Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator (h) (Blaugel, Fa. Merck, Darmstadt), KOH-Plätzchen (g) (Fa. Merck, Darmstadt), einem Molsieb der Porenweite  $4 \text{ \AA}$  (f) (Perlform, Fa. Merck, Darmstadt) sowie  $P_4O_{10}$  (e) (Granulopent<sup>®</sup>, Fa. Roth, Karlsruhe) gefüllt sind. Letzte Sauerstoffreste werden bei Stickstoff im Anschluss an die Trocknung des Gases mit Hilfe eines BTS-Katalysators (c) (Fa. Fluka, Neu-Ulm) entfernt. Bei Argon wird anstelle dessen Titanschwamm (b) (Fa. Johnson Matthey, Karlsruhe) eingesetzt, der in einem Silicaglasrohr mit Hilfe eines Röhrenofens (a) konstant auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Dieser Schwamm entfernt gleichzeitig auch Spuren an Stickstoff.

Zum Schutz der Anlage und der Syntheseapparaturen vor Überdrücken sind zwischen dem Reinigungs- bzw. Trocknungsabschnitt und dem Verteilungsrechen sowohl im Argon- als auch im Stickstoffstrang Quecksilberüberdruckventile (d) eingebaut, deren Auslass über den Anschluss (s) mit der Abluft des Abzugssystems verbunden ist. Die Wahl des aktuell verwendeten Schutzgases erfolgt im Gasverteilungsstrang (r). Von dort aus wird das Gas über die Abgriffe (q) des Verteilungsrechens zur jeweiligen Apparatur geleitet.



- |   |                                      |   |                                |
|---|--------------------------------------|---|--------------------------------|
| a | Röhrenofen (700 °C)                  | l | Stickstoff-Zuleitung           |
| b | Titanschwamm                         | m | Argon-Zuleitung                |
| c | BTS-Katalysator                      | n | Kühlfalle                      |
| d | Quecksilberüberdruckventil           | o | Druckanzeige                   |
| e | Phosphorpentoxid                     | p | Blasenzähler                   |
| f | Molekularsieb (Porenweite 4 Å)       | q | Anschluss an Apparaturen       |
| g | Kaliumhydroxidplätzchen              | r | Gasverteilungsstrang           |
| h | Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator | s | Anschluss zum Abzug            |
| i | Pirani-Drucksensor                   | t | Vakuumpumpe                    |
| j | Belüftungshahn                       | u | Anschluss zum Hochfrequenzofen |
| k | Vakuumstrang                         | v | Metallbalgenschlauch           |

Abbildung 4-1. Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage.<sup>[220]</sup>



Zudem können die Apparaturen mit Hilfe einer zweistufigen Drehschieberpumpe (t) (RZ8, Fa. Vakuubrand, Wertheim, Saugleistung  $8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , Endvakuum  $p < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) über die Abgriffe (q) evakuiert werden. Die Pumpe ist dabei über einen Metallbalgenschlauch (v) und eine Kühlfalle (n) mit der eigentlichen Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage verbunden. Die Abluft der Pumpe wird über den Anschluss (s) in einen Abzug geleitet. Der Druck im Vakuumstrang (k) kann mittels eines Pirani-Drucksensors (i) gemessen und mit einem Thermovac-Kontrollgerät (TM 20, Fa. Leybold, Köln) (o) angezeigt werden. Eine Belüftung des Vakuumstranges ist bei ausgeschalteter Drehschieberpumpe (t) über den Belüftungshahn (j) möglich. Der Anschluss (u) verbindet den Hochfrequenzofen mit der Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage.

### 4.3 Metallampullen-Schweißapparatur

Für einige der in dieser Arbeit vorgestellten Versuche (siehe Kapitel 13) wurden Tantalampullen als Reaktionsgefäße verwendet. Diese bestehen aus einem Tantalrohr (Wandstärke 0,5 mm, Länge 30 mm, Durchmesser 10 mm, Fa. Euro-Tantalum, Alzenau), auf das an beiden Enden ein Deckel aus Tantalblech (Dicke 0,5 mm, Fa. Euro-Tantalum, Alzenau) geschweisst wird. Zum Verschließen der Ampullen stand eine WIG-Schweißapparatur (Handy TIG 210 DC, Fa. Lorch, Auenwald-Mittelbrüden) (siehe Abbildung 4-2) zur Verfügung, die mit Wolframelektroden und einem Argondruck von 0,7 bar betrieben wurde. Der dabei verwendete Tiegelhalter war wassergekühlt, um eine vorzeitige Reaktion während des Schweißens zu verhindern.

Tantal eignet sich hervorragend als Tiegelmaterial, da es zum einen erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt (Schmelzpunkt  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[139]</sup> und zum anderen verhältnismäßig inert ist. Aufgrund der Tendenz zur Bildung von Tantalnitriden konnten diese Reaktionsgefäße allerdings ausschließlich unter Argonatmosphäre erhitzt werden. Vor ihrer Verwendung wurden die Ampullen zur Entfernung einer eventuell vorliegenden Oxidschicht mit einer Mischung aus  $\text{HNO}_3$  (konz.) und HF (40 %) behandelt.

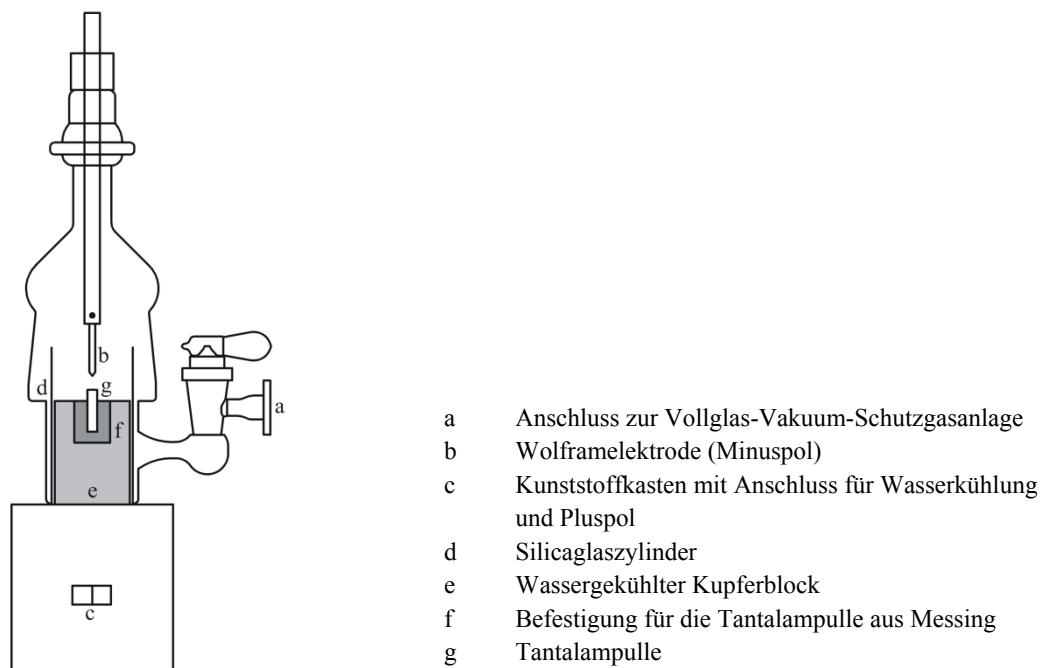
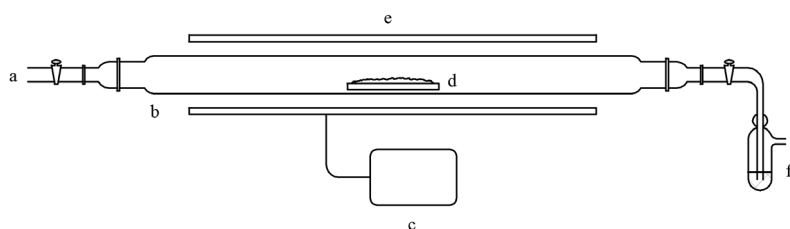


Abbildung 4-2. Schematische Darstellung der Metallampullen-Schweißapparat.

#### 4.4 Strömungsrohrapparatur

Für die Synthese und Aufbereitung einiger Edukte (siehe Kapitel 6) wurden sogenannte Strömungsrohrapparaturen (siehe Abbildung 4-3) eingesetzt. Hierfür standen mehrere konventionelle Widerstandsöfen des Typs MTF12/38/250 (Fa. Carbolite, Sheffield, UK) zur Verfügung, die über einen Regler (Eurotherm 2416, Fa. Eurotherm, Durrington, UK) programmiert werden konnten. Mit diesen Öfen waren bei der Verwendung eines Strömungsrohrs aus Silicaglas Synthesetemperaturen bis maximal 1200 °C möglich. Als Strömungsgas wurde neben Stickstoff auch Ammoniak eingesetzt, das zunächst zur Trocknung durch eine mit KOH-Plätzchen gefüllte Säule geleitet wurde.



- |   |   |   |                                    |
|---|---|---|------------------------------------|
| a | Anschluss an die Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Anlage | d | Silicaglasschiffchen oder -rohr    |
| b | Strömungsrohr aus Silicaglas                      | e | Röhrenofen                         |
| c | Steuereinheit des Röhrenofens                     | f | mit Paraffin gefüllter Blasenähler |

Abbildung 4-3. Strömungsrohrapparatur.

## 4.5 Hochfrequenzofen

### 4.5.1 Induktive Erwärmung

Elektromagnetische Wechselfelder induzieren in elektrisch leitenden Materialien Wirbelströme. Das Eindringverhalten dieses Wechselfeldes in das Material wird mit der Skintiefe  $\delta_s$  (Gleichung (4-1)) beschrieben, die von der Arbeitsfrequenz  $f$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  und der Permeabilität  $\mu$  des Materials abhängig ist.

$$\delta_s = \frac{1}{\sqrt{\pi f \kappa \mu}} \quad (4-1)$$

$\delta_s$ : Skintiefe  
 $f$ : Arbeitsfrequenz  
 $\kappa$ : elektrische Leitfähigkeit  
 $\mu$ : Permeabilität des Materials

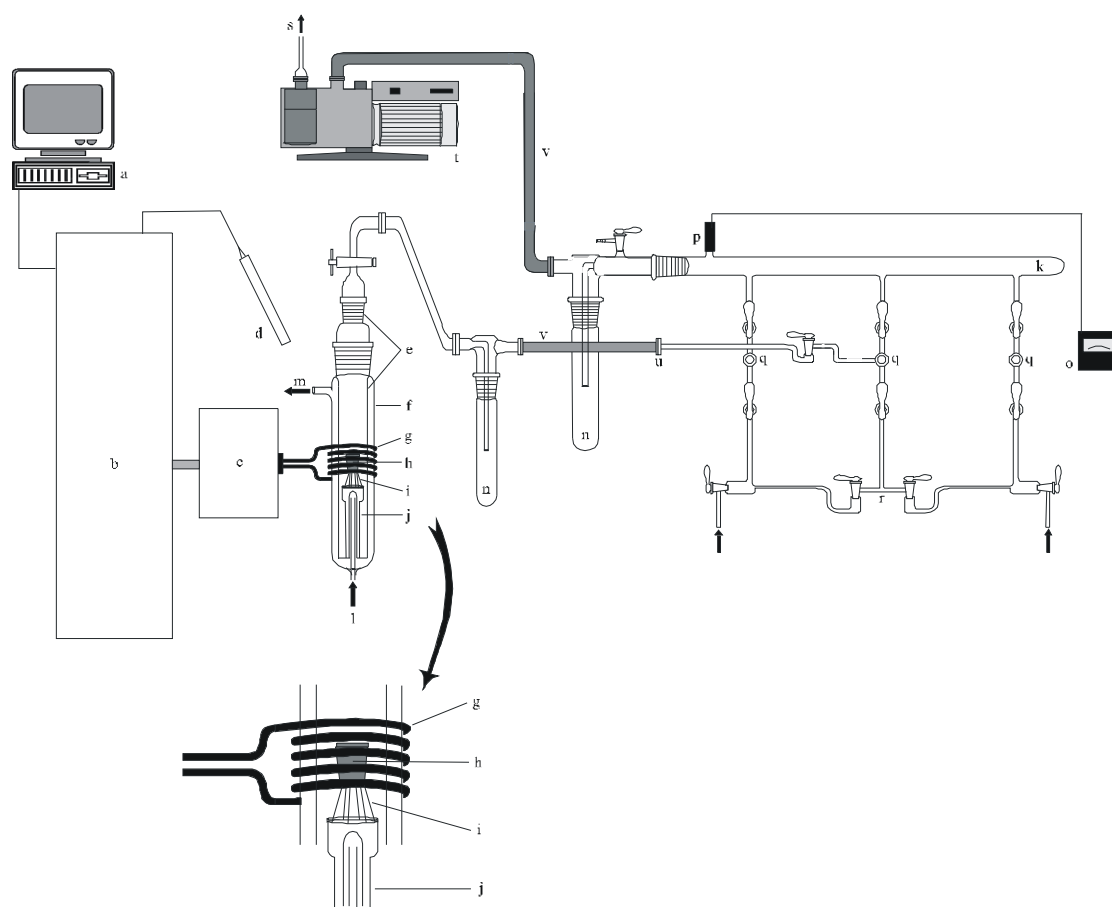
Diese Wirbelströme führen innerhalb des elektrischen Leiters aufgrund des Ohm'schen Widerstandes im Material zur Joule'schen Erwärmung. Vorteil dieser Arbeitstechnik ist die direkte Entstehung der Wärme im Material, wodurch diese nicht durch Konvektion, Leitung oder Strahlung übertragen werden muss.<sup>[221]</sup>

Als Reaktionsgefäße wurden überwiegend Wolfram-Tiegel (Fa. Plansee, Reutte, Österreich) eingesetzt. Dieses elektrisch leitende Material ist unter Stickstoffatmosphäre inert gegenüber den eingesetzten Chemikalien und schmilzt erst bei sehr hohen Temperaturen (3410 °C).<sup>[139]</sup> Somit sind Synthesetemperaturen bis ca. 2300 °C möglich.

### 4.5.2 Aufbau einer Hochfrequenzofenanlage

In Abbildung 4-4 ist der schematische Aufbau einer Hochfrequenzofenanlage dargestellt. Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden in einem Hochfrequenzofen des Typs TIG 10/100 (Fa. Hüttinger, Freiburg) synthetisiert. Grundsätzlich besteht ein solcher Ofen aus einem Generator (b), einem Außenschwingkreis (c) sowie einer wassergekühlten Induktionsspule (g) aus Kupfer. Die Temperatursteuerung des Ofens erfolgte über einen Steuerrechner (a) mit Hilfe des Programms „Hochfrequenzofen.exe“,<sup>[222]</sup> das durch die Protokollierung der Angaben Temperatur, Spannung, Strom, Leistung und Frequenz in Abhängigkeit von der Syntheszeit auch eine Überwachung des Ofens ermöglicht.

Die Synthesen wurden in einem wassergekühlten Silicaglasreaktor (e) durchgeführt. In diesem befand sich ein Silicaglasständer (j), auf den der Wolframtiegel oder die Tantalampulle (h) so auf einen Tiegelständer (i) aus dem jeweiligen Material gestellt wurde, dass sich das zu erwärmende Objekt mittig in der wassergekühlten Spule befand. Die Temperatur des Tiegels im Inneren des Reaktors wurde kontaktfrei mit einem Pyrometer (d) bestimmt. Der Hochfrequenzofen war über eine Kühlfalle (n) und einen Metallbalgenschlauch (v) mit einer Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage (siehe Kapitel 4.2) verbunden.



a	Steuerrechner	l	Kühlwasserzulauf
b	Hochfrequenzgenerator	m	Kühlwasserablauf
c	Außenschwingkreis	n	Kühlfalle
d	Pyrometer	o	Druckanzeige
e	Silicaglasreaktor	p	Pirani-Drucksensor
f	Kühlmantel	q	Anschluss an Apparaturen
g	Induktionsspule	r	Gasverteilerstrang
h	Reaktionsgefäß aus W oder Ta	s	zur Abluft
i	Tiegelständer aus W oder Ta	t	Vakuumpumpe
j	Silicaglasständer	u	Verzweigung zum Hochfrequenzofen
k	Vakuumstrang	v	Metallbalgenschlauch

Abbildung 4-4. Schematischer Aufbau einer Hochfrequenzofenanlage.<sup>[223]</sup>

### 4.5.3 Funktionsprinzip eines Hochfrequenzofens

Der Colpitts-Oszillator (siehe Abbildung 4-5) stellt die physikalische Grundlage des Hochfrequenzgenerators dar. Dieses wesentliche Bauteil besteht aus einem Verstärkerelement (in Abbildung 4-5 blau umrandet), das aus einem Transistor T1 und den beiden Widerständen R1 und R2 aufgebaut ist, sowie einem Schwingkreis. Letzterer setzt sich aus der Induktionsspule L2, der Vorspule L1 und den beiden in Reihe geschalteten Kondensatoren C1 und C2 zusammen.

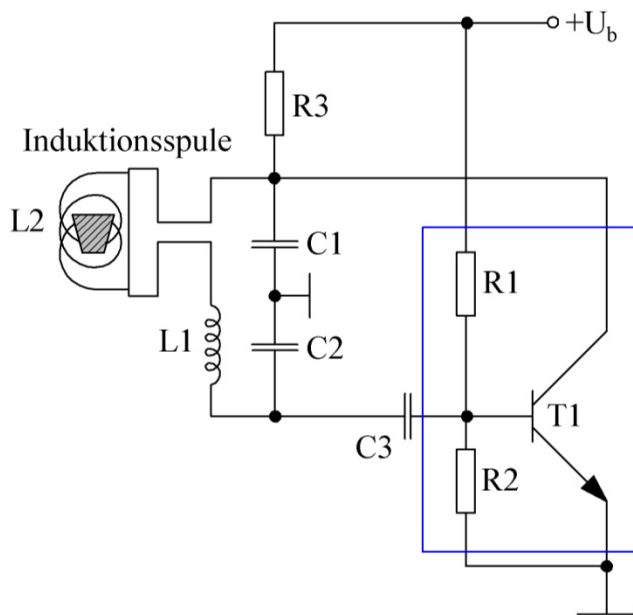


Abbildung 4-5. Colpitts-Oszillator. (L: Spule, C: Kondensator, R: Widerstand, T: Transistor,  $U_b$ : Gleichspannungsquelle)

Die Frequenz eines solchen Schwingkreises ist sowohl von der Kapazität der Bauteile  $C_{ges}$  als auch von der Induktivität  $L_{ges}$  abhängig und lässt sich mit Hilfe von Gleichung (4-2) berechnen.

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{ges}C_{ges}}} \quad (4-2)$$

$\nu$ : Frequenz  
 $L_{ges}$ : Induktivität  
 $C_{ges}$ : Kapazität

Dabei setzt sich die Induktivität  $L_{ges}$  direkt aus den Teilinduktivitäten der Induktionsspule L2 und der Vorspule L1 zusammen, wohingegen die Kapazität des Schwingkreises  $C_{ges}$  indirekt proportional zu den Teilkapazitäten der in Reihe geschalteten Kondensatoren C1 und C2 ist. In einem angeregten Schwingkreis oszillieren nun die Spannung U und die Stromstärke I mit der Frequenz  $\nu$  gemäß der Gleichungen (4-3) und (4-4).

$$U(t) = U_{\max} \cdot e^{(i2\pi vt)} \quad (4-3)$$

$U(t)$ : momentane Spannung

$U_{\max}$ : maximale Spannung

$v$ : Frequenz

$t$ : Zeit

$$I(t) = I_{\max} \cdot e^{(-i2\pi vt + \rho)} \quad (4-4)$$

$I(t)$ : momentane Stromstärke

$I_{\max}$ : maximale Stromstärke

$v$ : Frequenz

$t$ : Zeit

$\rho$ : Phasenverschiebung

In der Realität kommt es aber zu einer Dämpfung der Schwingung aufgrund von Energieverlusten in Form von Wärmeentwicklung. Dem System muss Energie zugeführt werden, damit die Schwingung aufrecht erhalten werden kann. Diese Energiezufuhr muss phasengleich erfolgen, da es anderenfalls zum Zusammenbruch der Schwingung kommt.

Dies wird mit Hilfe des Colpitts-Oszillators realisiert. Über die kapazitive Auskopplung des Kondensators C3 werden die für die phasengleiche Energiezufuhr benötigten Systeminformationen an das Verstärkerelement übertragen, das den entstandenen Verlust umgehend ausgleicht.

Der Ofen TIG 10/100 konnte mit einer maximalen Leistung von 10 kW an der Spule bei einer Schwingungsfrequenz zwischen 85 kHz und 90 kHz und einer Spannung von maximal 275 V betrieben werden. Dieser Ofentyp war ursprünglich für die Synthesedurchführung in Tantalampullen konzipiert worden, weshalb die Leistung des Hochfrequenzofens bei der Verwendung von Wolframtiegeln auf maximal 35 % begrenzt war. Bei diesem Wert wurde bereits die maximal zulässige Spannung erreicht.

#### 4.5.4 Temperaturmessung und -steuerung des Hochfrequenzofens

Die Temperaturmessung des zu erwärmenden Reaktionsgefäßes erfolgte kontaktfrei mit Hilfe eines Quotientenpyrometers (Typ 217RSQ 2, Fa. Kleiber, Saalfeld). Die Grundlage dieses Messverfahrens beruht auf dem Wien'schen Verschiebungsgesetz (4-5) sowie dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (4-6).<sup>[224]</sup> Der Emissionsgrad  $\epsilon$  ist dabei abhängig von der Be-

schaffenheit des Körpers (0 bis 1), wobei er für einen schwarzen Strahler den Wert 1 annimmt.<sup>[225],[226]</sup>

$$T\lambda_{\max} = 0,2c_2 \quad (4-5)$$

$T$ : Temperatur  
 $\lambda_{\max}$ : Wellenlänge des Strahlungsmaximums  
 $c_2$ : zweite Strahlungskonstante

$$P_e = e\sigma AT^4 \quad (4-6)$$

$P_e$ : abgestrahlte Leistung  
 $e$ : Emissionsgrad  
 $\sigma$ : Stefan-Boltzmann-Konstante  
 $A$ : Oberfläche  
 $T$ : Temperatur

Ein Quotientenpyrometer bestimmt die Temperatur eines glühenden Körpers mit Hilfe der emittierten Strahlungsintensitäten bei zwei verschiedenen Wellenlängen im IR-Bereich. Für die meisten Materialien kürzt sich dabei der Emissionsgrad aus der Formel. Dies gilt allerdings nicht für Wolfram, da sich für dieses Material der Emissionsgrad in Abhängigkeit der Wellenlänge unterschiedlich stark bei steigender Temperatur verändert. Darüber hinaus wird die Temperaturmessung durch weitere Faktoren, wie z. B. den Kühlwassermantel beeinflusst. Der gemessene Wert liegt infolge dessen in etwa 250 °C oberhalb der realen Temperatur. Dieser Faktor wurde bei der Angabe der Temperaturprogramme für die einzelnen Synthesevorschriften bereits berücksichtigt.

Für die Temperaturregelung des Hochfrequenzofens standen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. So konnte der Ofen einerseits über eine Soll-Istwert-Regelung betrieben werden. Diese Regelungsmöglichkeit ist allerdings nur für Synthesen geeignet, bei denen keine Verschmutzung des Reaktors z.B. in Folge des Einsatzes einer Salzschnmelze als Flux auftritt, da diese zu einer starken Abweichung der gemessenen von der real vorliegenden Temperatur führen würde und somit eine Temperaturregelung nicht mehr sinnvoll möglich ist. Deshalb konnte der Ofen andererseits auch unter Zuhilfenahme von Kalibrierkurven gesteuert werden. Hierfür wurde der gesäuberte, leere Tiegel in kleinen Leistungsschritten auf etwa 2000 °C erhitzt. Der Steuerrechner speicherte dabei die jeweiligen Temperaturen in Abhängigkeit der Leistung während der Aufheiz- und der Abkühlphase. Das Programm zur Aufzeichnung einer solchen Kalibrierkurve, das ein Unterprogramm des Steuerprogramms „Hochfrequenzofen.exe“<sup>[222]</sup> ist, wählt aus beiden Messreihen je vier Stützpunkte aus. Der

erste Punkt liegt bedingt durch den Messbereich des Pyrometers bei 900 °C, der letzte bei etwa 2000 °C. Diese Daten dienen zur Berechnung einer Kalibrierkurve mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallinität der eingesetzten Tiegel sowie bedingt durch Gewichtsunterschiede wurde für jeden Tiegel eine eigene Kalibrierkurve aufgenommen.

Eine Steuerung des Ofens mit Hilfe von Kalibrierkurven war aber lediglich beim Einsatz von Wolframtiegeln möglich. Im Unterschied zu Wolfram verändert Tantal sein Kopplungsverhalten bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen so stark, dass für dieses Tiegelmaterial ausschließlich die Soll-Istwert-Regelung in Frage kommt.

#### 4.5.5 Allgemeines zur Synthese in Hochfrequenzöfen

Die Edukte für die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen in Hochfrequenzöfen wurden ausschließlich in einer Glovebox eingewogen, in einem Achatmörser so weit wie möglich zerrieben und anschließend in einen Tiegel gefüllt. Für den Transport des Tiegels unter Argonatmosphäre zum Ofen standen kleine Schraubgläser zur Verfügung. Der Einbau in den Hochfrequenzofen erfolgte im Argonstrom. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Tiegel mittig in der Spule positioniert wird. Frühere Arbeiten zeigten, dass die Tiegelposition sehr großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Versuche hat.<sup>[227,228]</sup>

Die Tiegel wurden nach ihrer Verwendung stets mit Hilfe von Diamantschleifstiften (Fa. Winterthur Schleiftechnik GmbH, Reutlingen) gereinigt, um festhaftende Verunreinigungen vom Tiegelmaterial zu entfernen. Beim Wechsel des verwendeten Erdalkali- oder Seltenerdmetalls wurden die Tiegel zusätzlich im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) auf etwa 2000 °C erhitzt, um eine Verschleppung des Metalls in darauf folgende Syntheseveruche zu verhindern.



## 5 Analytische Methoden

### 5.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

#### 5.1.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Routinemäßig wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (JSM 6500F, Fa. Jeol, Echting) Untersuchungen zur Morphologie der entstandenen Kristalle durchgeführt. Dieses Gerät wird mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 30 kV betrieben und ist zur Bestimmung der qualitativen und semiquantitativen Zusammensetzung der zu untersuchenden Verbindungen mit einem energiedispersiven Spektrometer (Modell 7418, Fa. Oxford Instruments, Wiesbaden) ausgestattet.

Für die Analysen wurden zunächst unter einem Stereolichtmikroskop (MZ6, Fa. Leica, Düsseldorf) geeignete Kristalle oder kleine Pulverproben auf einem Kohlenstoffleitplättchen (Fa. Plano, Wetzlar) befestigt, das zuvor auf ein Messingpellet geklebt worden war. Da die Proben für diese Untersuchungsmethode eine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen müssen, wurden sie vor der Analyse mit einer dünnen Kohlenstoffschicht beschichtet (Fa. BAL-TEC AG, Balzers, Niederlande). Die so präparierten Proben wurden in den Analysenbereich des Rasterelektronenmikroskops eingeschleust und die benötigte Beschleunigungsspannung im Hinblick auf die zu bestimmenden Elemente ausgewählt. Für die Aufnahme und Auswertung der Spektren stand das Programmpaket INCA<sup>[229]</sup> zur Verfügung.

Ein Problem stellt bei dieser Untersuchungsmethode die Detektion der Elemente B, C, N, O und F dar, da diese nicht nur im unteren Nachweisbereich liegen, sondern auch schlecht voneinander unterscheidbar sind. Darüber hinaus ist die Auswertung der erhaltenen Spektren für Verbindungen, die neben Si auch Sr enthalten, aufgrund der Überlagerung der für diese Elemente charakteristischen Linien schwierig.

Allgemein muss bei der Beurteilung der mit dieser Messmethode ermittelten Konzentration  $c$  eines Elementes in der Probe ein relativer Fehler berücksichtigt werden, der von den Gewichtsprozenten der detektierten Elemente abhängig ist (siehe Tabelle 5-1).

**Tabelle 5-1. Zur Genauigkeit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse.**<sup>[230]</sup>

Konzentration $c$ eines Elements in der Probe	Zu erwartender relativer Fehler
$50 \% < c < 100 \%$	1 – 5 %
$10 \% < c < 50 \%$	5 – 10 %
$1 \% < c < 10 \%$	10 – 70 %
$c < 1 \%$	> 70 %

### 5.1.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Zur Bestimmung des möglichen Sauerstoffgehalts im Nitridoalumosilicat  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  (siehe Kapitel 9.2) wurden EELS-Messungen durchgeführt. Hierfür stand ein Transmissions-elektronenmikroskop (Titan 80-300, Fa. FEI Company, Oregon, USA) zur Verfügung, das mit einem Gatan Tridiem 863 P Spektrometer (Fa. Gatan, München) ausgestattet ist. Eine quantitative Auswertung der dabei erhaltenen Messdaten ist zwar generell möglich, konnte aber bei der vorliegenden Fragestellung aufgrund des sehr geringen Sauerstoffgehalts nicht durchgeführt werden.

### 5.1.3 Kommerzielle Elementaranalyse (Fa. Pascher)

Zusätzlich zu den qualitativen und semiquantitativen EDX-Messungen wurden für ausgewählte Proben kommerzielle Elementaranalysen (Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen) in Auftrag gegeben. Es wurden dabei bis auf wenige Ausnahmen stets Doppelanalysen für die jeweiligen Elemente durchgeführt. Die absoluten Fehler bei der Bestimmung von Cl, O und N liegen bei den dabei angewendeten Methoden unterhalb von etwa 0,5 Gew%.

## 5.2 Beugungsuntersuchungen

### 5.2.1 Röntgenstrahlung

#### 5.2.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Qualität der zu untersuchenden Kristalle wurde zunächst mit Hilfe eines Stereomikroskops (MZ6, Fa. Leica, Bensheim) bei bis zu 40-facher Vergrößerung unter polarisiertem Licht beurteilt. Dabei wurden Kristalle, die Verwachsungen oder Risse aufwiesen, verworfen.

Ausreichend große Kristalle, die den Auswahlregeln genügten, wurden mit Hilfe von Schliff fett (Silicon-Hochvakuumfett schwer, Fa. Wacker Chemie GmbH, München) auf der Spitze von Glasfäden befestigt, die mit Bienenwachs auf Messingpins fixiert waren.

Zur Beurteilung der Qualität und Streuintensität der Kristalle wurden diese zunächst für etwa 20 Minuten mit „weißer“ Mo-Strahlung bestrahlt. Hierfür standen zwei umgebaute Präzessions-Kameras (Fa. Rich. Seifert & Co, Ahrensburg und Fa. Huber Diffraktions-

technik GmbH, Rimsting) zur Verfügung. Die erzeugten Interferenzmuster wurden dabei mit Hilfe einer Bildplatte (Imaging Plate) detektiert, die anschließend mit Hilfe eines Laserscanners (BAS-2500 Bio Imaging Analyser, Fa. Fuji Photo Film Corporation, Tokio, Japan) ausgelesen wurde. Die Auswertung der Bildplatten erfolgte mit Hilfe des Programms Tina.<sup>[231]</sup>

Für die Datensammlung stand bei sehr kleinen und intensitätsschwachen Kristallen ein Einkristalldiffraktometer mit Drehanode (Nonius-Kappa-CCD, Fa. Bruker Nonius, Karlsruhe) zur Verfügung. Für die Erzeugung des hkl-files wurde bei diesem Diffraktometer das Programm Scalpack<sup>[232]</sup> benutzt, für die Datenreduktion als auch für die sphärische Absorptionskorrektur das Computerprogramm Sadabs.<sup>[233]</sup>

Bei allen anderen Kristallen erfolgte die Datensammlung an einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer. Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurde bei den dabei erhaltenen Datensätzen mit den Programmen X-RED,<sup>[234]</sup> X-RED32,<sup>[235]</sup> X-SHAPE<sup>[236]</sup> und HABITUS<sup>[237]</sup> durchgeführt. Für eine Analyse der Daten sowie für die Bestimmung der möglichen Raumgruppen für die Kristallstrukturbestimmung wurde das Programm X-PREP<sup>[238]</sup> verwendet. Dieses konnte darüber hinaus auch für eine numerische Absorptionskorrektur der Daten eingesetzt werden. Beide Diffraktometer wurden mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung betrieben.

Die Darstellung der Strukturen erfolgte mit Hilfe des Programms Diamond.<sup>[239]</sup> Dieses wurde auch für die Bestimmung von Bindungslängen und -winkeln sowie der dazugehörigen Fehler literaturbekannter Verbindungen verwendet.

#### 5.2.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Analyse der Zusammensetzung erhaltener Produktmenge, zur Bestätigung und Verfeinerung der ermittelten Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Reinheit der verwendeten Edukte eingesetzt. Hierfür standen zwei STOE-Pulverdiffraktometer STADI P (Fa. Stoe und Cie GmbH, Darmstadt) mit Cu-K $\alpha_1$ - oder Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung zur Verfügung, die mit linearen PDS-Flächendetektoren ausgestattet sind. Die Messungen wurden in Debye-Scherrer- oder Transmissionsgeometrie durchgeführt.

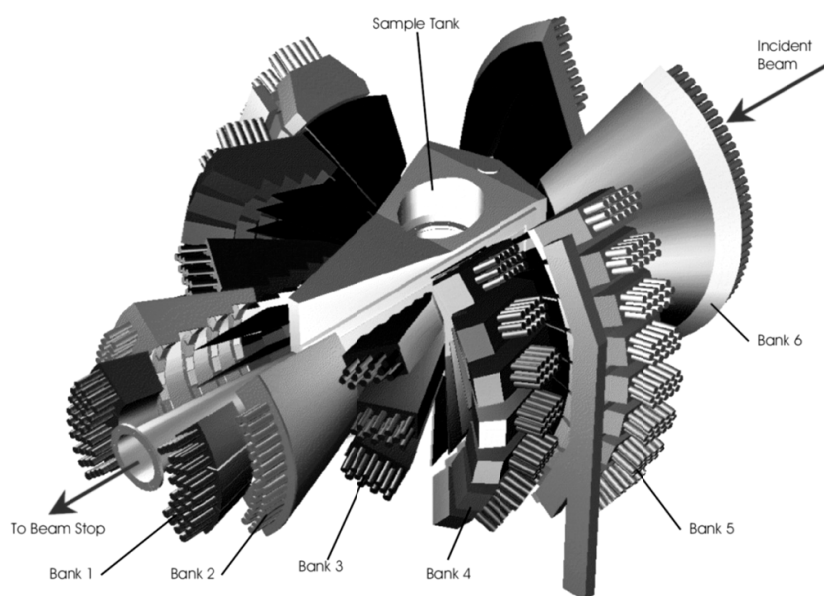
Für die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wurde die jeweilige Substanz in einem Achatmörser unter Aceton fein verrieben. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wurde das erhaltene Pulver entweder in ein Kapillarröhrchen aus Lindemann-Glas (Innendurchmesser

0,1 – 0,5 mm, Wandstärke 0,01 mm, Fa. Hilgenberg, Malsfeld) gefüllt und dieses abgeschmolzen oder mit etwas Lithelen-Fett (Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln) zwischen zwei Acetat-Folien (Fa. Stoe und Cie GmbH, Darmstadt) aufgetragen und die Folien in einen Flächenträger gespannt.

Zur Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme stand das Programmpaket WinXPow<sup>[240]</sup> zur Verfügung. Dieses beinhaltet u.a. die Programme TREOR,<sup>[241-243]</sup> ITO,<sup>[244]</sup> DICVOL<sup>[245]</sup> und THEO,<sup>[246]</sup> mit denen nicht nur die gemessenen Pulverdiffraktogramme indiziert, sondern auch auf der Basis von Einkristalldaten Pulverdiffraktogramme berechnet werden konnten. Darüber hinaus ist in das Paket für Phasenanalysen die Suchfunktion „searchmatch“ integriert, die auf die JCPDS-Datenbank<sup>[247]</sup> zurückgreift. Für die Bestätigung und Verfeinerung der Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Reinheit der eingesetzten Ausgangsverbindungen wurden die Programmpakete GSAS<sup>[248]</sup> und TOPAS<sup>[249]</sup> verwendet.

### 5.2.2 Neutronenpulverdiffraktometrie

Die Neutronenpulverdiffraktometrie wurde am GEM-Diffraktometer am ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Chilton/UK) mit der Time-of-Flight-Methode (TOF) durchgeführt, da dieses Gerät sehr gut für Experimente an sehr kleinen Probenmengen geeignet ist. Für die Messungen wurden in etwa 100 mg der jeweiligen Substanz in einen Vanadiumcontainer gefüllt.



**Abbildung 5-1. Anordnung der Detektorenbanken des Neutronendiffraktometers GEM.**<sup>[250]</sup>

Als Resultat dieser Experimente erhielt man sechs Diffraktogramme, die sich hinsichtlich ihres d-Bereichs unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Auswertung der Daten lediglich das Diffraktogramm der Detektorenbank 6 (siehe Abbildung 5-1) verwendet, da dieses über eine sehr gute Auflösung verfügt und den für die untersuchten Verbindungen relevanten d-Bereich enthält. Sowohl die Profilanpassung (LeBail-Algorithmus) als auch die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurden mit dem GSAS-Programmpaket<sup>[248]</sup> durchgeführt.

### 5.2.3 Elektronenbeugung

Zur Bestimmung von Gitterparametern und zur Untersuchung von Realstruktureffekten wurden Elektronenbeugungsbilder und Hochauflösungsabbildungen an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Philips CM 30/ST) am MPI in Stuttgart aufgenommen. Dieses Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. Die sphärische Aberrationskonstante  $C_s$  liegt bei 1,15 mm und das Punktauflösungsvermögen beträgt 0,19 nm.

Für die Messungen wurden die Proben zunächst fein verrieben und die für die Untersuchungen benötigten Bilder an dünnen Stellen in der Nähe der Kristallitkanten aufgenommen. Die dabei erhaltenen Aufnahmen wurden mit dem Programm Digital Micrograph<sup>[251]</sup> nachbearbeitet und in einigen Fällen zusätzlich Fourier gefiltert. Die Auswertung und Interpretation der Beugungsbilder sowie die Erstellung von Simulationen erfolgte mit dem EMS Programmpaket.<sup>[252]</sup>

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Kristallite ist das Gerät zusätzlich mit einem Si/Li-Detektor (Noran Vantage, Fa. Noran Instruments, Middleton, U.S.A.) für die energiedispersive Röntgenanalyse ausgestattet.

## 5.3 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) wurde ein SQUID-Magnetometer (MPMS-XL, Fa. Quantum Design, San Diego, U.S.A.) verwendet. Die fein verriebene Probe wurde hierfür in eine Gelatine kapsel mit bekanntem Diamagnetismus gefüllt und diese anschließend in einem Kunststoffstrohhalm befestigt. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität des Materials erfolgte bei Temperaturen zwischen 1,8 und 380 K mit einer magnetischen Feldstärke von -50 bis

+50 kOe. Die dabei erhaltenen Daten wurden hinsichtlich des diamagnetischen Anteils der verwendeten Kapsel korrigiert.

## 5.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Zur Bestimmung der direkten Umgebung der Si-bzw. Al-Atome in den hier vorgestellten (Oxo)nitrido(alumo)silicaten wurden Festkörper-NMR-Spektren für die beiden Kerne aufgenommen. Hierfür stand ein Bruker Avance DSX 500 Spektrometer (Fa. Bruker, Rheinstetten) zur Verfügung, das mit einem kommerziellen Tripelresonanz-Probenkopf (Fa. Bruker, Rheinstetten) ausgestattet war. Dieser Probenkopf wurde mit Rotoren (Durchmesser 2,5 und 4 mm, Länge 18 mm) aus  $\text{ZrO}_2$  betrieben. Die zu messende Probe wurde als fein verriebenes Pulver in diese Rotoren gefüllt und verdichtet. Das äußere Magnetfeld betrug bei den Messungen entsprechend der Resonanzfrequenzen von  $^{27}\text{Al}$  und  $^{29}\text{Si}$  11,75 T. Als Referenz wurde  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  für die  $^{29}\text{Si}$ - und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $1,1 \text{ mol kg}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ) für die  $^{27}\text{Al}$ -Spektren verwendet.

## 5.5 Optische Spektroskopie

### 5.5.1 Infrarot-Spektroskopie

Für die Untersuchung von Verbindungen mittels IR-Spektroskopie stand ein Einkanal-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (IFS66v/S, Fa. Bruker, Karlsruhe) mit evakuierbarem Probenraum zur Verfügung. Die Proben wurden dabei in Form von KBr-Presslingen im Bereich zwischen 400 und  $4000 \text{ cm}^{-1}$  vermessen. Diese wurden aus ca. 3 mg Probe und 300 mg KBr unter einer Presslast von  $1 \cdot 10^4 \text{ kg}$  unter Vakuum hergestellt. Das hierfür verwendete KBr wurde zuvor für 72 h im Vakuum bei  $250^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 5.5.2 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die UV-Vis-NIR-Messungen wurden an Einkristallen durchgeführt. Diese Kristalle wurden so in Aluminiumfolie gesteckt, dass der Kristall an den Rändern lückenlos mit Folie bedeckt war. Zur Fixierung der Kristalle wurde Schliff fett verwendet. Für die Messungen stand ein stark modifiziertes CARY 17 Mikrokristallspektrophotometer (Fa. Spectra Services, ANU Canberra, Australien) zur Verfügung.<sup>[253]</sup> Dieses Gerät konnte alternativ mit

einem UV-Vis- oder NIR-Detektor betrieben werden, wobei der UV-Vis-Detektor (280 – 900 nm) mit Luft und der NIR-Detektor (600 – 1700 nm) mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt wurde. Man erhielt auf diese Weise zwei Spektren, die anschließend mit dem Programm Origin<sup>[254]</sup> zusammengefügt werden konnten.

### 5.5.3 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Zur Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften der (Oxo)nitrido(alumo)silicate wurden Anregungs- und Emissionsspektren an Pulverproben im Bereich von 230 – 800 nm aufgenommen. Hierfür stand ein Spektrofluorimeter (Eigenbau der Philips Technologie GmbH, Aachen)<sup>[36]</sup> zur Verfügung, das mit einer 150 W Xe-Lampe, zwei 500 mm Czerny-Turner-Monochromatoren, 1800 mm<sup>-1</sup> Gittern und 250/500 nm Lampen ausgestattet ist. Die Aufnahme der Reflektionsspektren erfolgte an einem modifizierten FS 920 System (Edinburgh Inst., Livingston, UK). Bei einigen Verbindungen wurden neben den routinemäßig durchgeführten Messungen an Pulverproben auch Einkristalle in Bezug auf ihre Lumineszenzeigenschaften untersucht. Hierfür wurde ein selbst konstruierter Lumineszenzmikroskopaufbau der Philips Technologie GmbH (Forschungslaboratorien, Aachen) eingesetzt.

## 5.6 Bestimmung der thermischen Stabilität (DTA/TG)

Alle in dieser Arbeit vorgestellten thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Messungen wurden unter He-Atmosphäre an einem kombinierten DTA-TG-Gerät (TGA 92-2400, Setaram, Caluire, Frankreich) durchgeführt. Dieses wird im Standardmodus mit einem Korundprobenträger und kleinen Korundtiegel betriebe. Die Tiegel können je nach zu messender Substanz mit einem lose aufliegenden Deckel verschlossen werden. Mit diesem Aufbau konnten Messungen bis etwa 1500 °C durchgeführt werden. Zur Bestimmung der thermischen Stabilität von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten werden jedoch höhere Temperaturen benötigt. Hierfür wurde anstelle des Korundprobenträgers ein spezieller Hochtemperaturprobenträger aus Wolfram eingesetzt und die Proben in Wolframtiegeln auf bis zu 2000 °C erhitzt.

## 5.7 Theoretische Berechnungen

### 5.7.1 Berechnung der Gitterenergie (MAPLE)

Zur Überprüfung der Plausibilität der ermittelten Kristallstrukturen sowie zur Bestätigung der Ausordnung der Atome oder der Mischbesetzung einzelner kristallographischer Lagen wurden Gitterenergie-Berechnungen durchgeführt, die auf dem MAPLE-Konzept (Madelung Part of Lattice Energy)<sup>[214,215]</sup> basieren. Dieses Konzept berücksichtigt ausschließlich die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall.

Die Berechnungen wurden mit dem Programm MAPLE<sup>[255]</sup> durchgeführt. Dabei wird für jede kristallographische Lage einer Festkörperstruktur ein partieller MAPLE-Wert ermittelt, der für die jeweilige Atomsorte in einem dafür charakteristischen, empirisch ermittelten Bereich liegt. Einen dominierenden Einfluss auf diese Werte hat neben der Ladung des Ions auch der Abstand zu benachbarten Ionen. Eine zusätzliche, wenn auch untergeordnete Rolle, spielt die Koordinationszahl. Bei Strukturen mit fehlender Si-/Al- bzw. O-/N-Ausordnung liegen die ermittelten partiellen MAPLE-Werte für die mischbesetzten kristallographischen Positionen zwischen den charakteristischen, empirisch ermittelten Erwartungsbereichen der einzelnen Ionensorten. Die Eingabe dieser Lagen erfolgt über ein fiktives Ion, dessen Ladung und Radius sich aus dem Mischungsverhältnis der Ionensorten für diese Position ergibt. In dieser Arbeit wurden als Startwerte für die vorzugebenden Ionenradien die effektiven Ionenradien aus der Literatur<sup>[256,257]</sup> verwendet.

Darüber hinaus enthielt das Programm eine Unterfunktion für ECON-Berechnungen, das zur Ermittlung oder Bestätigung der Koordinationszahlen der einzelnen kristallographischen Lagen dient.

### 5.7.2 Berechnung von Kreisklassenspektren (TOPOLAN)

Zur Charakterisierung der Silicatgerüststrukturen wurden Kreisklassenspektren nach der Methode von Klee<sup>[258]</sup> berechnet. Dabei handelt sich um eine topologische Untersuchung des Netzwerkes bezüglich der Anzahl der vorhandenen (Si,Al)<sub>n</sub>(N,O)<sub>n</sub>-Ringe innerhalb einer Elementarzelle. Diese Berechnungen wurden mit dem Programm TOPOLAN<sup>[259]</sup> durchgeführt. Der dafür benötigte maximale Abstand (Si,Al)-(N,O) wurde dem jeweiligen cif-file entnommen.



## 6 Verwendete Chemikalien

### 6.1 Kommerziell erhältliche Substanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Substanzen verwendet. In Tabelle 6-1 sind die Reinheiten und Bezugsquellen dieser Chemikalien zusammengefasst.

**Tabelle 6-1. Reinheiten und Bezugsquellen der kommerziell erhältlichen Chemikalien.**

Chemikalie	Eingesetzte Form	Reinheit	Bezugsquelle
Ar	Gas	99,9990 %	Air Liquide; Düsseldorf
AlN	Pulver	99 %	Tokuyama; Tokio
Ba	Dendriten	99,9 %	A.B.C.R. GmbH und Co KG; Karlsruhe
BaCO <sub>3</sub>	Pulver	≥ 99 %	Philips Lighting Components; Maarheeze
BN	Pulver	99,5 %	Johnson Matthey; Karlsruhe
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Pulver	99 %	Alfa Aesar GmbH und Co KG; Karlsruhe
Dy	Späne	99,9 %	Chempur; Karlsruhe
Eu	Späne	99,9 %	A.B.C.R. GmbH und Co KG; Karlsruhe
EuF <sub>3</sub>	Pulver	99,99 %	Aldrich Chemical Co.; Milwaukee
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99,999 %	Rhodia; Freiburg
Gd	Späne	99,9 %	Alfa Aesar GmbH und Co KG; Karlsruhe
H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (5 % / 95 %)*	Gas	-	Linde AG; Pullach
La	Späne	99,9 %	Chempur; Karlsruhe
N <sub>2</sub>	Gas	99,9990 %	Air Liquide; Düsseldorf
NH <sub>3</sub>	Gas	99,98 %	Air Liquide; Düsseldorf
SiCl <sub>4</sub>	Flüssigkeit	99,998 %	Aldrich Chemical Co.; Milwaukee
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Pulver	> 99,9 %	Aldrich Chemical Co.; Milwaukee
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (amorph, SN-45)	Pulver	> 95 %	UBE Industries Ltd.; Tokio
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (kristallin, SN-E10)	Pulver	98 %	UBE Industries Ltd.; Tokio
SiO <sub>2</sub> (Aerosil <sup>®</sup> , A380)	Pulver	≥ 99,8 %	Degussa; Frankfurt / Main
Sr	Dendriten	99,95 %	A.B.C.R. GmbH und Co KG; Karlsruhe
SrCl <sub>2</sub> **	Pulver	> 99 %	Merck; Darmstadt
SrCO <sub>3</sub> ***	Pulver	99,999 %	Chempur; Karlsruhe
SrH <sub>2</sub>	Pulver	99,5 %	Alfa Aesar GmbH und Co KG; Karlsruhe

\* technisches Gas

\*\* bei 200 °C im Vakuum für 2 Tage getrocknet

\*\*\* bei 150 °C unter Vakuum für 30 h getrocknet

## 6.2 CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>

CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>[70] wurde hauptsächlich als Ca-Quelle bei der Synthese des neuen Oxonitridoalumosilicates (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (siehe Kapitel 7.2) eingesetzt. Die Darstellung des speziellen Edukts erfolgte gemäß Gleichung (6-1) ausgehend von Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kristallin, Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) und AlN. Diese Verbindungen wurden im stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingesetzt. Als Dotierungsmittel wurde Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 mol%) verwendet.



Nachdem die Edukte unter Cyclohexan in einer Kugelmühle verrieben worden waren, wurde das Gemenge in einer H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphäre (5 % / 95 %) mit einer Heizrate von etwa 150 °C·h<sup>-1</sup> auf 1500 °C erhitzt und diese Maximaltemperatur für 6 h gehalten. Dabei erhielt man CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> als oranges Pulver, dessen Reinheit mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie bestimmt wurde. Es zeigte sich, dass die Proben neben dem gewünschten CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (97,4 %) auch geringe Mengen an nicht umgesetztem AlN<sup>[260]</sup> (2,3 %) enthielten. Darüber hinaus traten im Pulverdiffraktogramm drei zusätzliche Reflexe auf, die nicht mit diesen beiden Verbindungen erklärt werden konnten. Diese Reflexe können höchstwahrscheinlich auf Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[261]</sup> (0,3 %) zurückgeführt werden.

Die Quantifizierung der Phasenanteile erfolgte anhand einer Rietveld-Verfeinerung. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm der Probe in Transmissionsgeometrie aufgenommen. In Tabelle 6-2 sind die Details dieser Verfeinerung aufgelistet. Die Profilanpassung der Verfeinerung ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

**Tabelle 6-2. Details der Rietveld-Verfeinerung von CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>.**

Programm	TOPAS <sup>[249]</sup>
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 85$
Untergrundfunktion	shifted Chebyshev mit 36 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p$ / $wR_p$	0,0274 / 0,0374
GooF	1,047

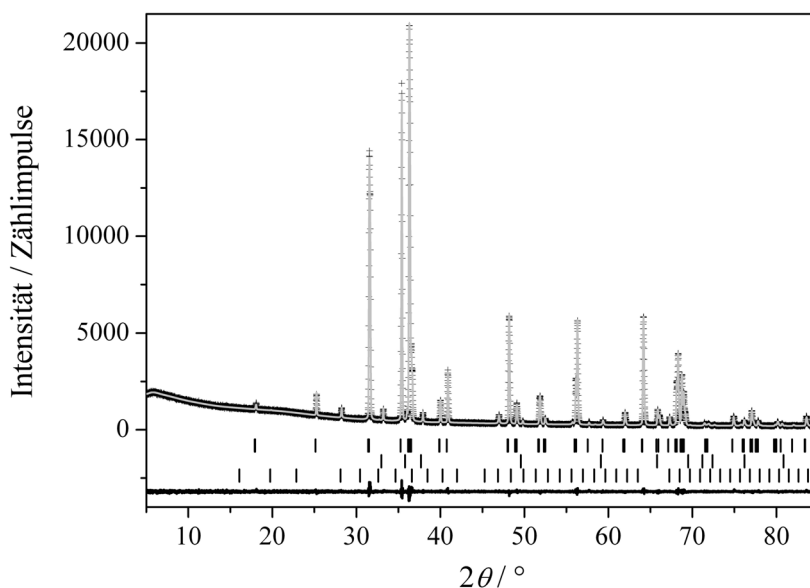


Abbildung 6-1. Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Pulverdiffraktogramm der  $\text{CaSiAlN}_3\text{:Eu}^{2+}$ -Probe. Zusätzlich sind die möglichen Reflexpositionen für  $\text{CaSiAlN}_3$ <sup>[262]</sup> (obere),  $\text{AlN}$ <sup>[260]</sup> (mittlere) und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ <sup>[261]</sup> (untere) sowie die Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung gezeigt.

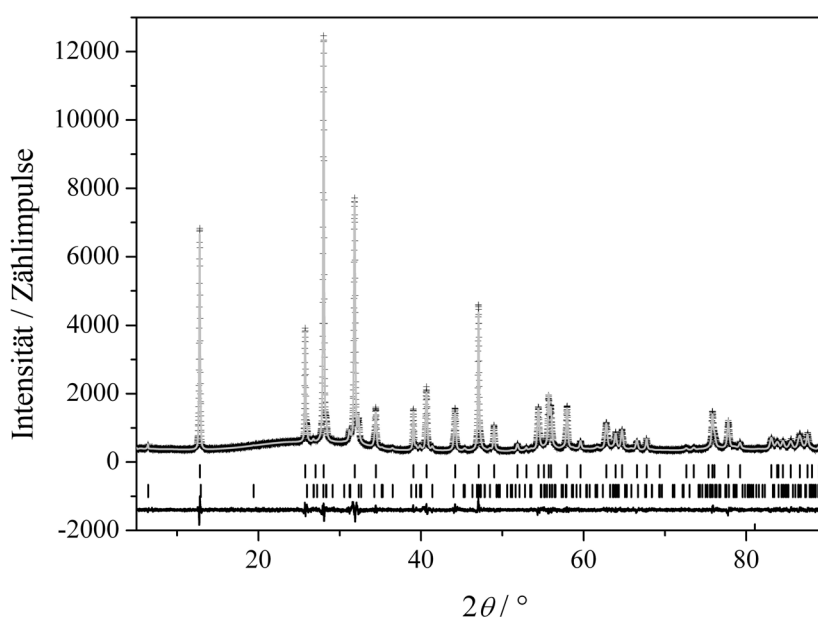
### 6.3 $\text{Sr}_2\text{N}$

Bei der Synthese von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (siehe Kapitel 7.2) wurde als Sr-Quelle  $\text{Sr}_2\text{N}$  anstelle des elementaren Metalls verwendet. Der Vorteil dieser Verbindung gegenüber dem sonst eingesetzten Sr-Metall ist die Möglichkeit, die Ausgangsverbindungen zu einem homogenen Gemenge verreiben zu können. Für die Synthese von  $\text{Sr}_2\text{N}$ <sup>[263-265]</sup> wurden kleine Stückchen von elementarem Sr in ein mit Wolframfolie (Dicke 0,1 mm) ausgekleidetes Silicaglasrohr gefüllt. Dieses wurde in einer Strömungsrohrapparatur (siehe Kapitel 4.4) in einem kontinuierlichen Stickstoffstrom mit einer Heizrate von  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und diese Temperatur für 4 h gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet und das Rohr kühlte auf Raumtemperatur ab. Das bei dieser Umsetzung erhaltene dunkelgraue, luftempfindliche Produkt wurde mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Hierfür wurde das Pulver in einer Glovebox fein verrieben und in eine Glaskapillare mit 0,2 mm Durchmesser gefüllt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt, dass neben dem gewünschten  $\text{Sr}_2\text{N}$  (84,7 %) auch  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ <sup>[266]</sup> (15,3 %) entstanden ist. Bereits *Prots et al.* berichteten über das Auftreten dieser Verbindung bei einem Stickstoffdruck ab 1 bar.<sup>[266]</sup> Die jeweiligen Phasenanteile der beiden Verbindungen wurden durch eine Rietveld-Verfeinerung bestimmt, deren Details in Tabelle 6-3 zusammengefasst sind. Neben den Gitterparametern und den Atomkoordinaten der beiden Verbindungen konnten auch die isotropen Auslenkungsparameter der Sr- und N-Atome

in Sr<sub>2</sub>N verfeinert werden. Abbildung 6-2 zeigt die Profilanpassung der Rietveld-Verfeinerung.

**Tabelle 6-3. Details der Rietveld-Verfeinerung der „Sr<sub>2</sub>N“-Probe.**

Programm	TOPAS <sup>[249]</sup>
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 90$
Untergrundfunktion	shifted Chebyshev mit 48 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p / wR_p$	0,0373 / 0,0476
Goof	1,143

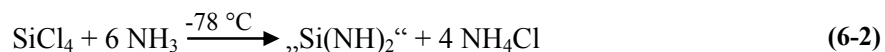


**Abbildung 6-2. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzkurve (schwarze Linie) der Rietveld-Verfeinerung der „Sr<sub>2</sub>N“-Probe. Die möglichen Reflexpositionen von Sr<sub>2</sub>N<sup>[264]</sup> (obere Balken) und von Sr<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>[266]</sup> (untere Balken) sind eingezeichnet.**

## 6.4 Siliciumnitridimid

Anstelle von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde für die Synthesen von Sr<sub>x</sub>La<sub>13-x</sub>Si<sub>30-y</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>3+x+y</sub>N<sub>51-x-y</sub> ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) (siehe Kapitel 11.2) und Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Gd, Dy) (siehe Kapitel 12.2) der Siliciumnitridprecursor Siliciumnitridimid als Stickstoff- und Siliciumquelle verwendet. Diese sehr reaktive Verbindung, die beim thermischen Abbau von Si(NH)<sub>2</sub> zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als Zwischenprodukt entsteht, ist bereits seit einigen Jahren als gut geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten bekannt.<sup>[151,267,268]</sup>

Siliciumdiimid wurde zunächst in Anlehnung an Gleichung (6-2) durch die Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  nach einer im Arbeitskreis *Schnick* modifizierten Versuchsanleitung dargestellt, die auf einer Synthesevorschrift von *Lange*<sup>[269]</sup> basiert.



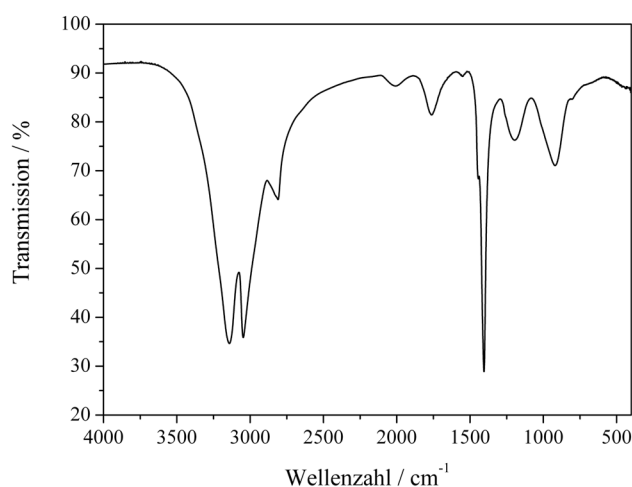
In etwa 200 ml  $\text{NH}_3$  werden zunächst über KOH-Plätzchen getrocknet und bei etwa  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in einen 1000 ml Dreihalskolben einkondensiert. Für die Kühlung wird eine Ethanol-Trockeneismischung verwendet. Über ein Septum tropft man anschließend unter Rühren mit Hilfe einer Spritze 25 ml (0,22 mol)  $\text{SiCl}_4$  innerhalb von 30 min zu, wobei weiße Dämpfe entstehen. Die entstandene Reaktionsmischung lässt man zunächst für 2 h weiter-rühren, ehe man das Gemisch langsam über einem Ölbad auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Überschüssiges Ammoniak wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle ausgefroren.

Bei der Synthese entsteht ein farbloses Pulvergemenge, das neben Siliciumdiimid auch beachtliche Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthält. Zur Entfernung des Ammoniumchlorids wird das Rohprodukt in kleinen Portionen in ein Silicaglasschiffchen gefüllt und dieses in einer Strömungsrohrapparatur (siehe Kapitel 4.3) im Ammoniakstrom mit einer Heizrate von  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Temperatur wird zunächst für 3 h gehalten, bevor man die Temperatur mit  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Diese maximale Temperatur wird wiederum für 3 h gehalten, ehe der Ofen ausgeschaltet wird und das Schiffchen im Ammoniakstrom auf Raumtemperatur abkühlt. Dabei sublimiert das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an die kalte Glaswand des Strömungsrohrs außerhalb des Ofens.

Durch die thermische Behandlung entsteht aus Siliciumdiimid das farblose, sehr voluminöse und röntgenamorphe Siliciumnitridimid, dessen Zusammensetzung in der Literatur als  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  angegeben wird.<sup>[270]</sup> Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindung wird das Produkt ausschließlich in einer Glovebox gelagert und gehandhabt. Die vollständige Entfernung des Ammoniumchlorids wurde stichprobenmäßig mit Hilfe einer kommerziellen Elementaranalyse (Doppelbestimmung) überprüft (theoretisch  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  (in Gew%): Si 53,5; N 44,5; H 1,9; gemessen (in Gew%): Si 51,8; N 45,1; H 2,29; Cl < 0,2; O < 0,5).

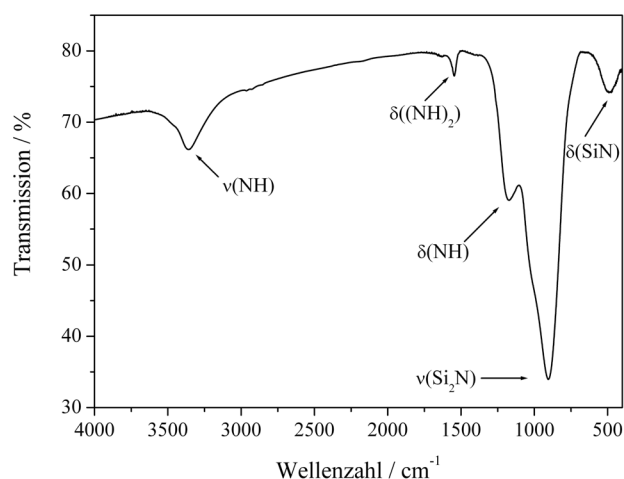
Darüber hinaus wurde sowohl das Rohprodukt als auch das für die Synthesen eingesetzte  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  mit Hilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert. Das IR-Spektrum des Rohprodukts ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Man erkennt neben den Banden des Siliciumdiimids zusätzliche intensive Banden, die  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugeordnet werden können. In der daneben

abgebildeten Tabelle werden die gemessenen Banden der beiden Verbindungen mit den Literaturwerten für reines Ammoniumchlorid verglichen.



Rohprodukt	NH <sub>4</sub> Cl <sup>[271]</sup>
3141,3	3100
3047,0	3049
2809,8	2840
2008,8	2022
1764,0	1791
1551,7	-
1404,4	1401
1194,5	-
919,3	-

**Abbildung 6-3.** IR-Spektrum des Rohprodukts sowie Vergleich der gemessenen Banden (cm<sup>-1</sup>) mit den Literaturwerten für NH<sub>4</sub>Cl (cm<sup>-1</sup>).

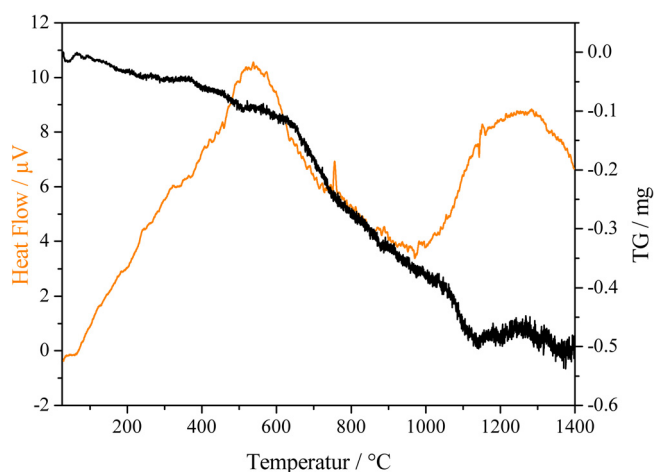


angeregte Schwingung	[Si <sub>3</sub> (NH) <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	Literaturangaben <sup>[272]</sup>
ν(NH)	3359	3374
δ(NH <sub>2</sub> )	1546	1548
δ(NH)	1174	1182
ν(Si <sub>2</sub> N)	906	903
δ(SiN)	491	-

**Abbildung 6-4.** IR-Spektrum von [Si<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sub>x</sub> sowie Vergleich der gemessenen Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) mit Literaturangaben (cm<sup>-1</sup>).

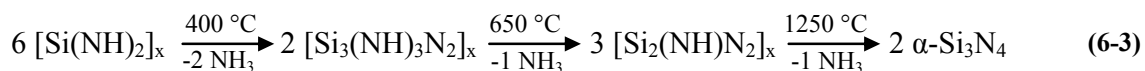
Zum Vergleich ist in Abbildung 6-4 das IR-Spektrum einer thermisch behandelten Probe zusammen mit einer Gegenüberstellung der beobachteten Schwingungsfrequenzen mit Angaben aus der Literatur dargestellt. Es bestätigt zusätzlich zur Elementaranalyse die vollständige Entfernung des Ammoniumchlorids. Darüber hinaus kann anhand des Spektrums die Existenz von NH-Gruppen in der Substanz eindeutig belegt werden. Die Bande bei 1548 cm<sup>-1</sup> wird von *Kaskel*<sup>[272]</sup> als eine Deformationsschwingung der Aminogruppe angegeben. Die Existenz dieser Gruppe kann nicht als sicher angenommen werden, da die dazugehörigen Valenzschwingungen im Wellenzahlenbereich von 3000 bis 3300 cm<sup>-1</sup> fehlen.

Nachdem diese Schwingungen aber als breite Banden im Spektrum erscheinen müssten, könnten die Banden allerdings von den Valenzschwingungen der Imid-Gruppe überlagert sein. Die Existenz der Aminogruppe ist deshalb zwar möglich, aber nicht eindeutig bewiesen.



**Abbildung 6-5. DTA-TG-Messung von  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  (4,3 mg) (Heatflow orange, Gewichtsveränderung schwarz).**

Neben den IR-Spektren wurde zur Charakterisierung des erhaltenen Siliciumnitridprecursors auch eine DTA-TG-Messung durchgeführt, da in der Literatur der thermische Abbau von  $\text{Si}(\text{NH})_2$  zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  bereits detailliert untersucht worden ist. Die dabei ermittelte Abbaureihe ist in Gleichung (6-3) dargestellt.<sup>[270]</sup>



Anhand der gemessenen TG-Kurve (siehe Abbildung 6-5) kann die dabei beschriebene Freisetzung von  $\text{NH}_3$  als Folge dieser Zersetzung nachvollzogen werden. Die Kurve fällt zunächst zwischen 600 und 1000 °C langsam ab, ehe sie zwischen 1000 und 1100 °C etwas steiler abfällt und sich anschließend stabilisiert. Insgesamt werden dabei in etwa 0,5 mg  $\text{NH}_3$  bei einer Einwaage von 4,3 mg „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ freigesetzt. Dies entspricht in etwa einem Äquivalent  $\text{NH}_3$ . Die DTA-TG Messung bestätigt somit, dass beim Ausheizen des Rohprodukts bei 600 °C bereits  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  als Zwischenprodukt des thermischen Abbaus von Siliciumdiimid zu  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  entstanden ist.

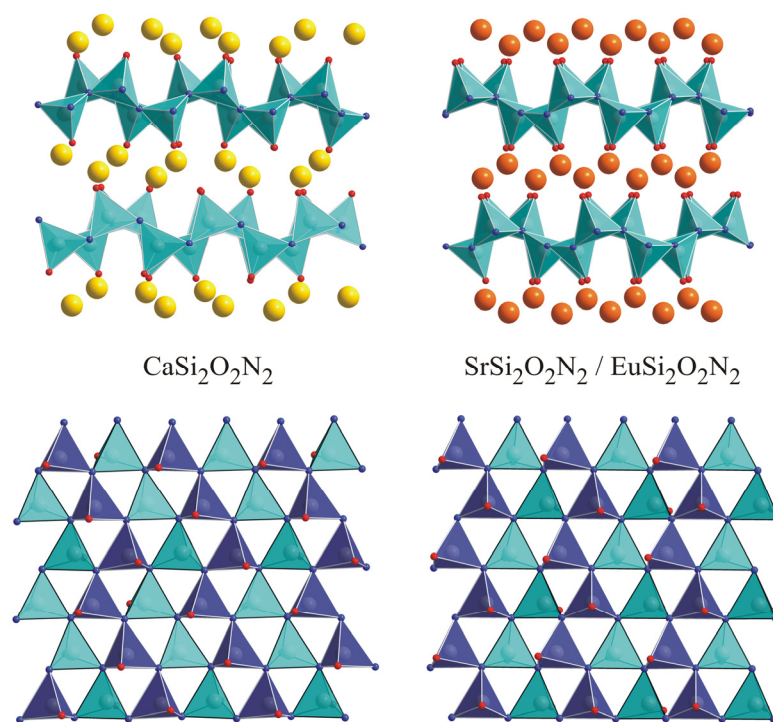




## 7 (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) - ein Sialon mit hochkondensiertem Netzwerk

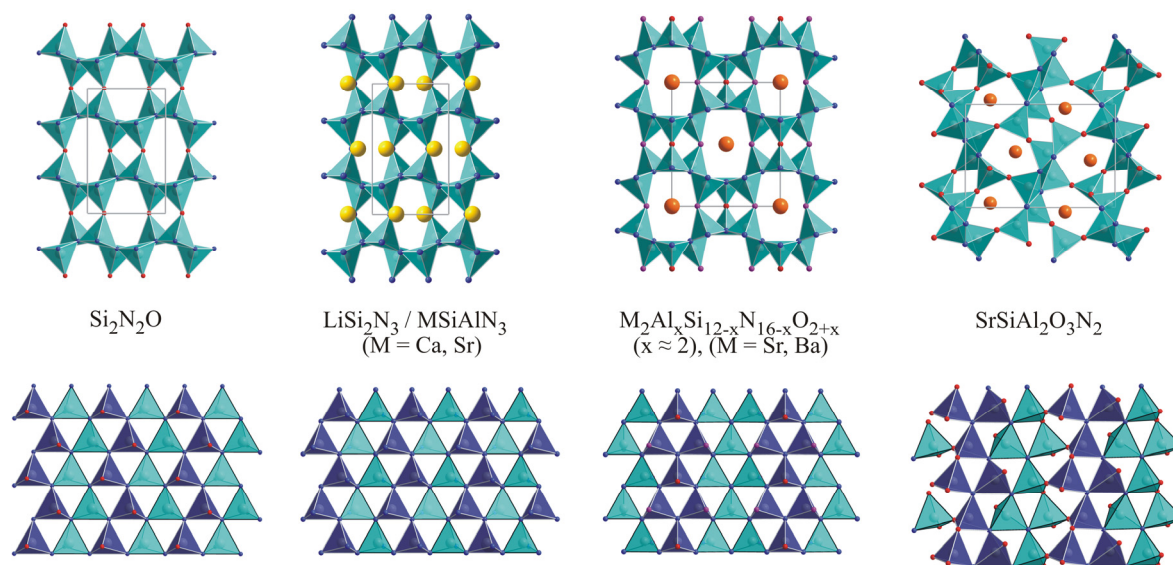
### 7.1 (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit hochkondensierten Schichten

In den letzten Jahren konnten die Kristallstrukturen zahlreicher (Oxo)nitrido(alumo)silicate aufgeklärt werden. Ein Strukturelement, das dabei verhältnismäßig oft in Erscheinung trat, sind hochkondensierte Silicatschichten. Dabei handelt es sich um Dreieringschichten, in denen jedes (Si,Al)(N,O)<sub>4</sub>-Tetraeder einer Schicht an drei Ecken mit zwei weiteren Tetraedern der Schicht verknüpft ist.



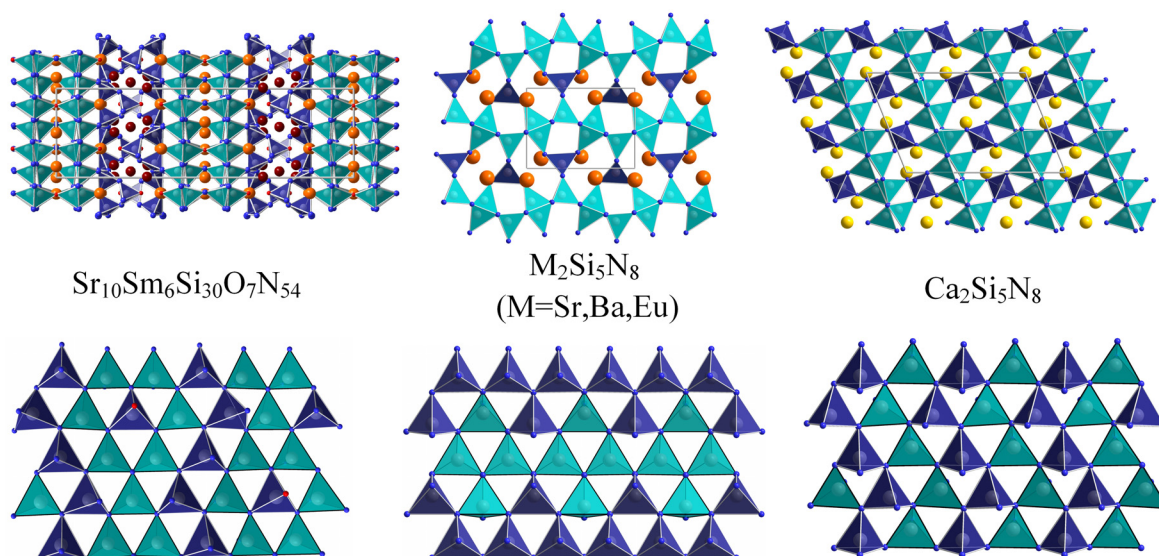
**Abbildung 7-1. Kristallstrukturen und Aufsicht auf die hochkondensierten Silicatschichten der Verbindungen MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Eu).**

Dieses Strukturelement konnte zum einen in Schichtverbindungen, wie z.B. den Oxo-nitridosilicaten MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Eu)<sup>[75,175,176,195]</sup> (siehe Abbildung 7-1), zum anderen aber auch als Teil von Gerüststrukturen beobachtet werden. Eine Möglichkeit zum Aufbau einer Gerüststruktur mit hochkondensierten Silicatschichten besteht in der direkten Verknüpfung dieser Schichten über gemeinsame N- oder O-Atome. Einen solchen Strukturaufbau weisen u.a. das Mineral Sinoit Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>[273,274]</sup> sowie die synthetisch zugänglichen (Oxo)nitrido(alumo)silicate LiSi<sub>2</sub>N<sub>3</sub>,<sup>[190]</sup> SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,<sup>[212]</sup> MSiAlN<sub>3</sub> (M = Ca, Sr)<sup>[108,262]</sup> und M<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2) (M = Sr, Ba)<sup>[218,275,276]</sup> auf.



**Abbildung 7-2.** Beispiele für Gerüststrukturen mit direkt miteinander verknüpften hochkondensierten Silicatschichten.

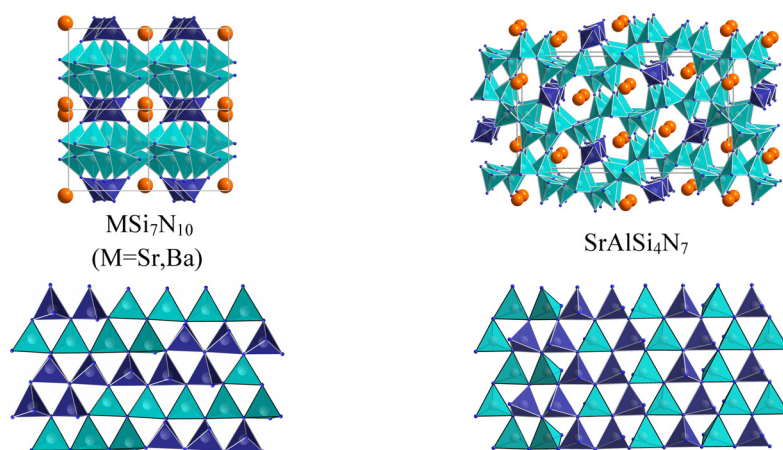
Daneben ist aber auch eine Verknüpfung der Dreieringschichten über weitere Strukturelemente, wie z.B. einzelne Tetraeder oder Ketten aus ecken- und/oder kantenverknüpften Tetraedern möglich. Zu diesen Gerüststrukturen zählen u.a. die Verbindungen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ),<sup>[43,44,189]</sup>  $\text{MSi}_7\text{N}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),<sup>[150,192]</sup>  $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{O}_7\text{N}_{54}$ <sup>[219]</sup> und  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ .<sup>[125]</sup> Je nach zusätzlichem verknüpfendem Strukturelement kommt es zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Wellung der hochkondensierten Silicatschichten.



**Abbildung 7-3.** (Oxo)nitrido(alumo)silicate, deren hochkondensierte Schichten über weitere eckenverknüpfte Strukturelemente (im oberen Teil der Abbildung dunkelblau dargestellt) verknüpft werden.

Wie die Abbildungen 7-1, 7-2 und 7-3 zeigen, unterscheiden sich diese Verbindungen aber nicht nur in der Verknüpfung der hochkondensierten Schichten, sondern zum Teil auch in

der up-down-Folge der  $(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder. Dieses Schema wurde von Liebau zur Klassifizierung der Tetraederabfolge in Silicaten eingeführt. Dabei werden die nach oben zeigenden Tetraeder als up, die nach unten zeigenden als down bezeichnet.<sup>[145]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sind diese up-down-Sequenzen farblich hervorgehoben. So sind alle nach oben zeigenden  $(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder einer Schicht dunkelblau, alle nach unten zeigenden türkis eingefärbt. Die Dreieringschichten sind meist aus alternierenden Zick-Zack-Ketten aufgebaut oder weisen eine für diese Struktur spezifische up-down-Folge auf.

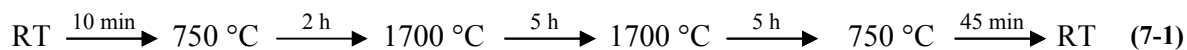


**Abbildung 7-4.** Gerüststrukturen von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten, die aus Dreieringschichten und zusätzlichen Strukturelementen mit kantenverknüpften  $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ -Tetraedern (im oberen Teil der Abbildung dunkelblau eingefärbt) aufgebaut werden.

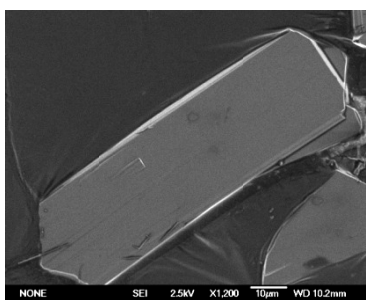
Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ )<sup>[277]</sup> eine weitere Verbindung synthetisiert und charakterisiert werden, deren Gerüststruktur aus hochkondensierten Dreieringschichten besteht. Diese sind über gemeinsame Leichtatome miteinander verknüpft.

## 7.2 Synthese und EDX-Analyse

Für die Synthese von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) wurden zunächst in einer Glovebox unter reiner Argonatmosphäre 0,25 mmol (47,3 mg)  $\text{Sr}_2\text{N}$ , 0,17 mmol (23,6 mg)  $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , 1,00 mmol (40,8 mg)  $\text{AlN}$ , 0,42 mmol (25,1 mg)  $\text{SiO}_2$ , 0,56 mmol (78,6 mg)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (kristallin, Fa. Aldrich, Milwaukee, U.S.A.) und 0,01 mmol (1,8 mg)  $\text{EuF}_3$  in einem Achatmörser vermengt und in einen Wolframtiegel überführt. Die Umsetzung erfolgte im Hochfrequenzofen unter reiner Stickstoffatmosphäre. Ein typisches Temperaturprogramm ist in (7-1) veranschaulicht.



Man erhielt dabei  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ,  $z \approx 0,19$ ) in Form von grünen, wasser- und luftstabilen Kristallen und einige Nebenprodukte wie z.B.  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$  <sup>[125,126]</sup> oder  $\text{SrSiAl}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . <sup>[212]</sup> Aufgrund der charakteristischen lattenförmigen Morphologie der Kristalle war es möglich, das neue Sialon von den unerwünschten Nebenphasen mechanisch zu trennen und somit kleine phasenreine Probenmengen der Verbindung zu erhalten. Die bisher beschriebene Synthese wurde für die Darstellung der Probe für die Lumineszenzmessung im Hinblick auf die Ausbeute bzw. Phasenreinheit der Proben durch Veränderung der Einwaage verbessert (siehe Kapitel 7.8).



**Abbildung 7-5:** Aufnahme eines charakteristischen, lattenförmigen Kristalls der Verbindung  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) im Rasterelektronenmikroskop.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung wurden EDX-Messungen an ausgewählten Kristallen durchgeführt. Aufgrund der großen Oberfläche der lattenförmigen Kristalle (siehe Abbildung 7-5) konnten die Messergebnisse überdurchschnittlich gut reproduziert werden. Die Einzelergebnisse von sieben Punktanalysen wurden gemittelt (berechnet für  $x = 0,24$ ,  $y = 0,18$  und  $z = 0,19$  ( $\text{Sr}_{3,44}\text{Ca}_{1,07}\text{Si}_{13,12}\text{Al}_{2,88}\text{N}_{20,14}\text{O}_{4,87}$ ) (in At%): Sr 7,6; Ca 2,4; Al 6,3; Si 28,8; N 44,2; O 10,7; gefunden (in At%): Sr 7,9(8); Ca 2,4(3); Al 6,4(6); Si 30(3); N 41(5); O 12(2)).

## 7.3 Röntgenographische Charakterisierung

### 7.3.1 Einkristallstrukturbestimmung

Die orthorhombische Laue-Symmetrie der Beugungsaufnahmen entspricht der Metrik des orthorhombisch raumzentrierten Gitters. Dabei konnten keine systematischen Auslöschungen von Reflexen beobachtet werden, die auf Gleitspiegelebenen oder Schraubenachsen hindeuten würden. Es wurden deshalb zunächst alle symmorphen orthorhombischen Raumgruppen für innenzentrierte Gitter bei der Kristallstrukturlösung in Betracht gezogen. Allerdings konnte die Struktur nicht mit konventionellen Direkten Methoden oder einfacher Patterson-Technik gelöst werden. Eine Strukturlösung war in der Raumgruppe *I*1 unter der

Annahme einer pseudomeroedrischen Verzwillingung mit Dual-Space-Methoden<sup>[278]</sup> möglich. Nach einer groben Verfeinerung der Struktur konnte mit Hilfe des Programms PLATON<sup>[279]</sup> zusätzliche Symmetrie ermittelt werden. Als richtige Raumgruppe ergab sich *Imm2*. Der nicht-zentrosymmetrische Kristall erwies sich als Inversionszwilling. Dies wurde bei der weiteren Verfeinerung der Kristallstruktur berücksichtigt (full-matrix least-squares method on F<sup>2</sup>).<sup>[280]</sup>

Dabei zeigte sich, dass die Struktur des Sialons ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern besteht, die eine Gerüststruktur aufbauen. Nachdem Si- und Al-Atome bei Röntgenbeugungsexperimenten nicht unterscheidbar sind und eine Si/Al-Fehlordnung bei Sialonen relativ häufig auftritt, wurde das molare Si/Al-Verhältnis gemäß den EDX-Messungen auf den Wert 82/18 festgesetzt. Eine Si/Al-Fehlordnung kann auch aufgrund der ähnlichen Umgebung der Tetraederzentren sowie der nahezu identischen Verknüpfung der Tetraeder erwartet werden.

Die Gerüststruktur enthält drei kristallographisch unabhängige Lagen, die für die Besetzung mit Erdalkalimetallionen geeignet sind. Prinzipiell könnten diese Positionen, die nicht sehr nahe beieinander liegen, eine vollständige Besetzung mit Sr- oder Ca- Atomen aufweisen. Allerdings resultierten aus den Strukturverfeinerungen, die eine derartige Besetzung dieser Lagen annehmen, Ca-Konzentrationen, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der Elementaranalyse lagen. Deshalb wurde das atomare Verhältnis Sr/Ca, das zuverlässig bei den EDX-Messungen bestimmt werden konnte, gemäß der Analyse als Constraint verwendet und Leerstellen bei der Verfeinerung zugelassen. Dabei ergaben sich sinnvolle Werte sowohl für das Verhältnis der Erdalkalimetallionen als auch für das der Tetraederzentren (Si,Al). Es zeigte sich, dass eine Kationenlage ausschließlich mit Sr-Atomen besetzt ist, wohingegen die beiden anderen Positionen neben Sr- und Ca-Atomen auch Leerstellen aufweisen. Nachdem die Kristalle dieser Verbindung transparent sind, wurde Ladungsneutralität vorausgesetzt. Die dreifachverbrückenden Leichtatome werden dabei gemäß den Pauling-Regeln N-Atomen zugeordnet und alle anderen Leichtatompositionen gleichmäßig mit N- und O-Atomen mischbesetzt.

Alle Atompositionen konnten anisotrop verfeinert werden. In Tabelle 7-1 sind die kristallographischen Daten sowie die Details dieser Einkristallstrukturbestimmung zusammengefasst. Im Anhang (siehe Kapitel 17.1.1) sind die verfeinerten Atomkoordinaten, die äquivalenten und anisotropen Auslenkungsparameter sowie die Besetzungsfaktoren der Verbindung aufgelistet.

**Tabelle 7-1. Kristallographische Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung für das Sialon  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ), Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	$\text{Sr}_{3,44}\text{Ca}_{1,07}\text{Si}_{13,12}\text{Al}_{2,88}\text{N}_{20,14}\text{O}_{4,87}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1150,79
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm2</i> (Nr. 44)
Gitterparameter / Å	$a = 20,6973(6)$ $b = 10,7292(4)$ $c = 4,8881(2)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1085,48(7)
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,521
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	9,605
<i>F</i> (000)	1106
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,13 x 0,03 x 0,01
Diffraktometer	Kappa CCD
Strahlung $\lambda$	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$7,0 \leq 2\theta \leq 65,0$
Gemessene Reflexe	9548
Symmetrieunabhängige Reflexe	1971
Absorptionskorrektur	semiempirisch <sup>[232]</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	128
BASF	0,49975
GooF	1,051
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0326$ , $wR2 = 0,0735$
alle Daten	$R1 = 0,0405$ , $wR2 = 0,0775$
Max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,315 / -1,590

### 7.3.2 Rietveld-Verfeinerung

Mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten wurde sowohl das bei der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell bestätigt als auch die Phasenreinheit der mechanisch sortierten Probe belegt. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm an einem STOE STADI P-Diffraktometer (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommen. Die fein verriebene Probe wurde dazu in eine Glaskapillare mit 0,1 mm Durchmesser gefüllt. Sowohl die Profilanpassung als auch die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurden mit dem GSAS-Programmpaket<sup>[248]</sup> durchgeführt. Als Startmodell wurde das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse verwendet. Während der Verfeinerung wurden die isotropen Auslenkungsparameter für alle Atomlagen gleichgesetzt. Außerdem wurden für die Besetzungsfaktoren der mischbesetzten Atompositionen (Sr, Ca, □), (Si,Al)

und (N,O) die Werte der Einkristallstrukturbestimmung übernommen und nicht verfeinert. Die bei der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Bindungslängen stimmen innerhalb von durchschnittlich  $2\sigma$  mit den aus den Einkristalldaten ermittelten Werten überein. In Tabelle 7-2 sind die kristallographischen Daten und die Details dieser Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst.

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms bestätigte nicht nur das Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse, sondern auch die Phasenreinheit der sortierten Probe im Rahmen des üblichen Fehlerbereichs. Es konnten alle gemessenen Reflexe mit Hilfe des Strukturmodells angepasst werden. Abbildung 7-6 zeigt die Profilanpassung der Rietveld-Verfeinerung.

**Tabelle 7-2: Kristallographische Daten und Details der Rietveldverfeinerung; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	Sr <sub>3,44</sub> Ca <sub>1,07</sub> Si <sub>13,12</sub> Al <sub>2,88</sub> N <sub>20,14</sub> O <sub>4,87</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm</i> 2 (Nr. 44)
Gitterparameter / Å	$a = 20,6984(3)$ $b = 10,7320(2)$ $c = 4,89053(8)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1086,36(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3,518
F(000)	1106
Strahlung $\lambda$	Cu-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 1,54056$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$7 \leq 2\theta \leq 90$
Anzahl der Datenpunkte	8300
Beobachtete Reflexe	285
Verfeinerte Parameter	93
Untergrundfunktion	shifted Chebyshev mit 36 Parametern
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
$R_p$ / $wR_p$	0,0251 / 0,0333
$R_{\text{F}}^2$	0,0859
GooF	1,15
$\chi^2$	1,313



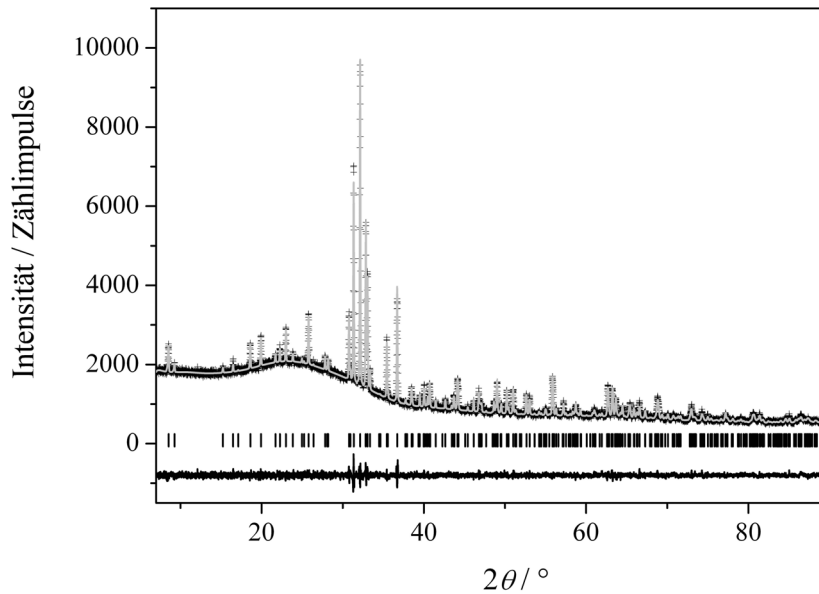


Abbildung 7-6. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Pulverdiffraktogramm von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.

#### 7.4 Strukturbeschreibung

Bei  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) handelt es sich um ein neues Gerüstsilicat, dessen anionische Teilstruktur aus hochkondensierten Dreier-ringschichten aufgebaut ist. Diese ausschließlich aus eckenverknüpften  $(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraedern aufgebauten Schichten verlaufen parallel zu (100) und werden über gemeinsame (N,O)-Atome verbrückt (siehe Abbildung 7-7a).

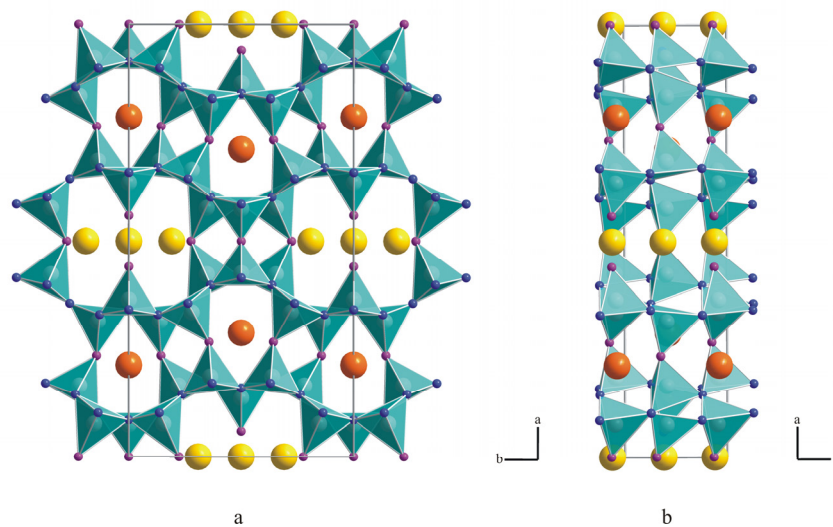
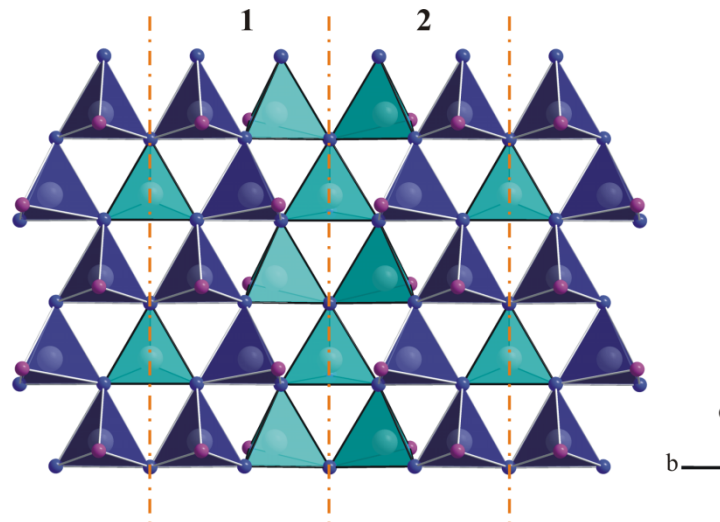


Abbildung 7-7. a: Struktur von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) entlang [001]. Neben der Elementarzelle sind auch die  $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ -Tetraeder eingezeichnet. b: Struktur des Sialons entlang [010]. (Sr: orange, (Sr,Ca,□): gelb, (Si,Al) grau, N: blau, (N,O): violett).

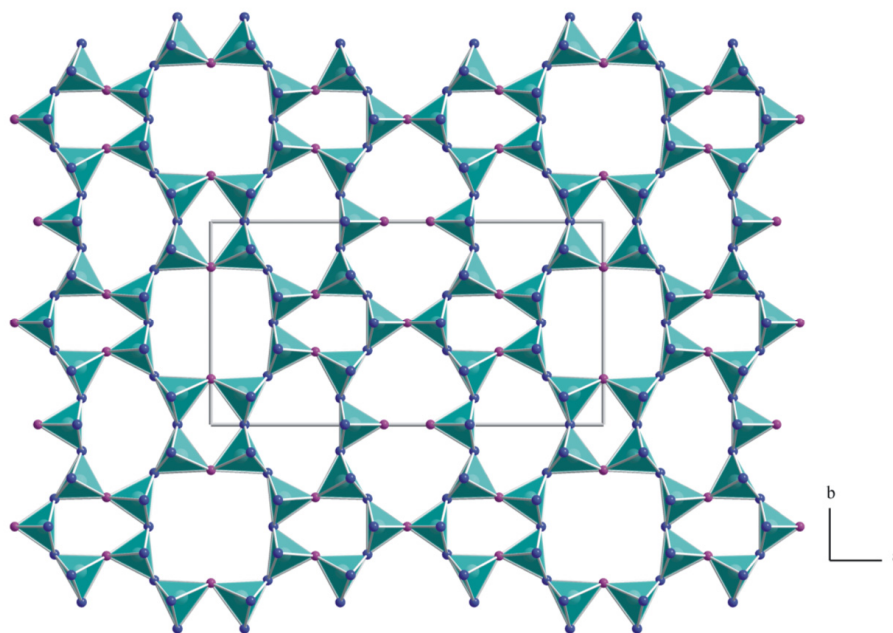


Bezüglich der Schichtebene weisen die Tetraederspitzen, die die Schichten miteinander verbinden, eine bislang einzigartige up-down-Folge auf (siehe Abbildung 7-8). Dabei bilden die in die gleiche Richtung zeigenden Tetraeder Ringe, die untereinander entlang [001] verbunden sind. Entlang [010] sind diese Ringe durch Ketten mit Tetraedern in entgegengesetzter Richtung getrennt. Dieser Aufbau einer hochkondensierten Schicht konnte bislang noch bei keinem anderen (Oxo)nitrido(alumo)silicat beobachtet werden und kann als chemische Verzwilligung interpretiert werden. Würde die Silicatschicht ausschließlich aus den gleichen, aber unterschiedlich orientierten Bauteilen 1 oder 2 (siehe Abbildung 7-8) aufgebaut werden, würde das dabei erhaltene Muster dem Aufbau der Schichten in  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ )<sup>[75,176,195]</sup> entsprechen. Diese bestehen aus Zweier-Zick-Zack-Ketten.



**Abbildung 7-8.** Hochkondensierte Silicatschicht (Blickrichtung entlang [100]). Zur Verdeutlichung der up-down-Folge sind die mit der Spitze nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau, die in die entgegengesetzte Richtung zeigenden Tetraeder türkis gezeichnet. ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).

Eine Projektion der Kristallstruktur von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) entlang [010] zeigt deutlich den nicht-zentrosymmetrischen Aufbau des Silicatgerüsts (siehe Abbildung 7-7b). Auch in dieser Blickrichtung kann die anionische Teilstruktur der Verbindung formal in gleiche Schichten unterteilt werden, die parallel (010) verlaufen. Die Tetraederspitzen, die diese Schichten miteinander verbinden ( $\text{N}^{[3]}$ -Atome), zeigen alle in dieselbe Richtung. Wie Abbildung 7-9 zeigt, werden diese Silicatschichten aus Vierer-, Fünfer-, Siebener-, Achter- und Zehnerringen aufgebaut. Pro Elementarzelle besteht das Gerüst aus zwei dieser Schichten, die gegeneinander um (0,5, 0,5, 0,5) verschoben sind.



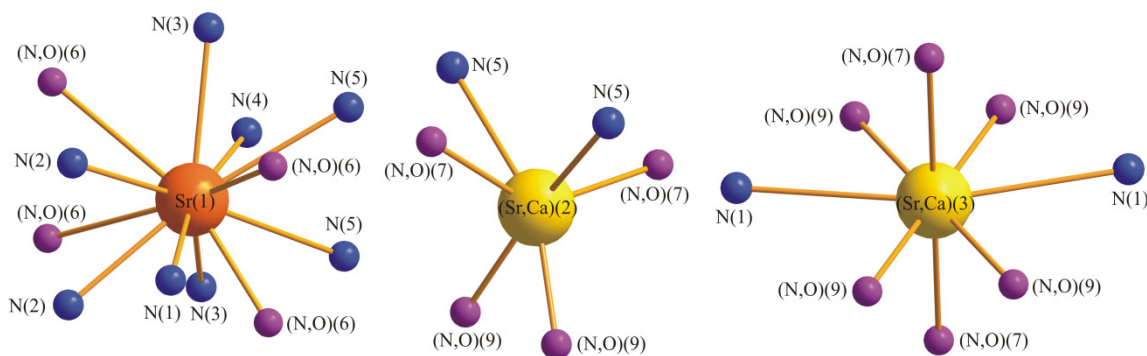
**Abbildung 7-9. Silicatschicht aufgebaut aus Ringen unterschiedlicher Größe (Blickrichtung entlang [001]. ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).**

In den Hohlräumen des Silicatgerüsts befinden sich drei kristallographisch unabhängige Kationenlagen (siehe Abbildung 7-10), die von sechs, acht bzw. zwölf Leichtatomen koordiniert werden. Diese Koordinationszahlen wurden mit Hilfe von ECON-Rechnungen<sup>[255]</sup> bestimmt. Die Atomposition mit der größten Koordinationssphäre wird ausschließlich von  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen besetzt, wohingegen die beiden anderen Lagen neben einer Mischbesetzung mit  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auch Leerstellen ( $\square$ ) aufweisen. Der kürzeste Abstand zwischen diesen beiden Atompositionen beträgt  $3,177(3) \text{ \AA}$ . Nachdem in anderen, detailliert charakterisierten Ca-Nitridosilicaten bereits kürzere Ca-Ca-Abstände beobachtet werden konnten (z.B.  $\text{CaSiN}_2$ :<sup>[148]</sup>  $\geq 3,0475(8) \text{ \AA}$ ;  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ :<sup>[159]</sup>  $\geq 3,1737(11) \text{ \AA}$ ), kann dieser Abstand als mögliche Ursache für die Unterbesetzung ausgeschlossen werden.

Für die zwölffach koordinierte  $\text{Sr}^{2+}$ -Lage liegen die Abstände Sr-(N,O) zwischen  $2,627(3)$  und  $3,171(4) \text{ \AA}$ . Damit sind einige Abstände etwas kürzer als die Summen der Ionenradien (Sr-O  $2,82 \text{ \AA}$ ; Sr-N  $2,90 \text{ \AA}$ ).<sup>[256]</sup> In der Literatur wird allerdings über einige Oxonitridoalumosilicate mit kürzeren Bindungslängen Sr-(O,N) berichtet (z.B.  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ :<sup>[212]</sup>  $2,504(6) - 3,182(6) \text{ \AA}$ ;  $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}$ :<sup>[219]</sup>  $2,446(7) - 3,322(10) \text{ \AA}$ ).

Einige Abstände (Sr,Ca)-(N,O) ( $2,388(2) - 3,349(5) \text{ \AA}$ ) sind ebenfalls etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen Sr-(N,O). Vergleicht man die Abstände mit der Summe der Ionenradien (Ca-O:  $2,36 \text{ \AA}$ ; Ca-N:  $2,46 \text{ \AA}$ ; Sr-O:  $2,54 \text{ \AA}$ , Sr-N:  $2,64 \text{ \AA}$ ),<sup>[256]</sup> stimmen die Werte sehr gut mit den Vergleichswerten für die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen überein und sind etwas

kürzer als die Angaben für die Sr<sup>2+</sup>-Ionen. Für andere Oxonitridoalumosilicate wurden ähnliche Abstände Ca-(N,O) (z.B. Ca<sub>7</sub>Si<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>N<sub>10-x</sub>O<sub>x</sub> (x ≈ 0,5):<sup>[262]</sup> 2,345(2) – 2,869(2) Å; Ca<sub>x</sub>(Si,Al)<sub>12</sub>(N,O)<sub>6</sub>:<sup>[281]</sup> 2,36(1) – 2,694(4) Å) und etwas längere Abstände Sr-(N,O) berichtet.



**Abbildung 7-10. Koordination der Erdalkalimetallionen in (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19). (Sr: orange, (Sr,Ca,□): gelb, N: blau, (N,O): violett).**

Die Fehlordnung auf den mischbesetzten Kationenlagen führt zu einigen eher scheibenförmigen Auslenkungsellipsoiden (z.B. für die (Sr,Ca)(3)-Lage), die vermutlich unterschiedliche lokale Auslenkungen von den speziellen Lagen aufweisen. Darüber hinaus hat diese Fehlordnung Einfluss auf den gemittelten Bindungsabstand (Si,Al)-(N,O)<sup>[1]</sup>, der etwas kürzer ist als vergleichbare Abstände in anderen Oxonitridosilicaten (La<sub>16</sub>[Si<sub>8</sub>N<sub>22</sub>][SiON<sub>3</sub>]<sub>2</sub>:<sup>[152]</sup> 1,689(5) – 1,743(8) Å; Ln<sub>10</sub>[Si<sub>10</sub>O<sub>9</sub>N<sub>17</sub>]<sub>2</sub>X:<sup>[164]</sup> 1,664(4) – 1,709(7) Å (Ln = Ce, X = Br); 1,666(3) – 1,713(5) Å (Ln = Nd, X = Br); 1,665(3) – 1,718(5) Å (Ln = Nd, X = Cl)). Erwartungsgemäß hängen die Bindungslängen (Si,Al)-(N,O)<sup>[2]</sup> (1,609(2) – 1,765(2) Å) und (Si,Al)-(N,O)<sup>[3]</sup> (1,708(5) – 1,817(2) Å) von der Verknüpfung der jeweiligen N- und O-Atome ab. Die Abstände liegen aber im charakteristischen Bereich für solche Bindungen (BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[194]</sup> Si-N<sup>[2]</sup> 1,6255(3) Å, Si-N<sup>[3]</sup> 1,7058(3) – 1,7640(3) Å; BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O:<sup>[191]</sup> Si-O<sup>[2]</sup> 1,591(2) Å, Si-N<sup>[2]</sup> 1,674(2) Å, Si-N<sup>[3]</sup> 1,716(3) – 1,780(2) Å; Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[44]</sup> Si-N<sup>[2]</sup> 1,653(9) – 1,69(1) Å, Si-N<sup>[3]</sup> 1,748(7) – 1,786(5) Å; Ba<sub>2</sub>Nd<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>:<sup>[174]</sup> Si-N<sup>[2]</sup> 1,67(1) – 1,754(12) Å).

Die Bindungswinkel (N,O)-(Si,Al)-(N,O) liegen zwischen 100,92(16)° und 116,49(18)° und damit relativ nah am regulären Tetraederwinkel von 109,5°. Bezüglich der Winkel (Si,Al)-(N,O)<sup>[2]</sup>-(Si,Al) (128,2(3) – 146,2(5)°) und (Si,Al)-(N,O)<sup>[3]</sup>-(Si,Al) (111,30(17) – 126,22(19)°) wurden für andere (Oxo)nitridosilicate Winkel berichtet, die ungefähr im gleichen Bereich sind (z.B. BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O:<sup>[191]</sup> Si-N<sup>[3]</sup>-Si 112,0(2) – 127,3(2)°, Ba<sub>2</sub>Nd<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>:<sup>[174]</sup> Si-N<sup>[2]</sup>-Si 117,9(4) – 180°).

## 7.5 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Bestätigung der angenommenen N/O-Verteilung wurden Berechnungen zur Bestimmung der Gitterenergie (MAPLE-Rechnungen)<sup>[214,215,255]</sup> durchgeführt. Der dabei ermittelte Gesamt-MAPLE-Wert ( $276735 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) stimmt für das oben beschriebene Strukturmodell sehr gut mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte für  $3,44 \text{ SrSiN}_2 + 1,07 \text{ CaSiN}_2 + 2,88 \text{ AlN} + 2,06 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 2,435 \text{ SiO}_2$  ( $278110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) überein. Die Differenz  $\Delta$  beträgt 0,49 % und liegt somit im typischen Fehlerbereich von MAPLE-Rechnungen. Die partiellen MAPLE-Werte liegen mit Ausnahme der beiden Kationenlagen, die zusätzliche Fehlstellen aufweisen, in den entsprechenden charakteristischen Bereichen.

MAPLE-Rechnungen, die auf der Annahme basieren, dass die terminalen Leichtatompositionen ausschließlich mit O-Atomen besetzt sind, ergaben ebenfalls zufriedenstellende Ergebnisse. Eine Ausordnung der N- und O-Atome kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen sind im Anhang für beide Strukturmodelle zusammengefasst (siehe Tabelle 17-6).

## 7.6 Berechnung des Kreisklassenspektrums

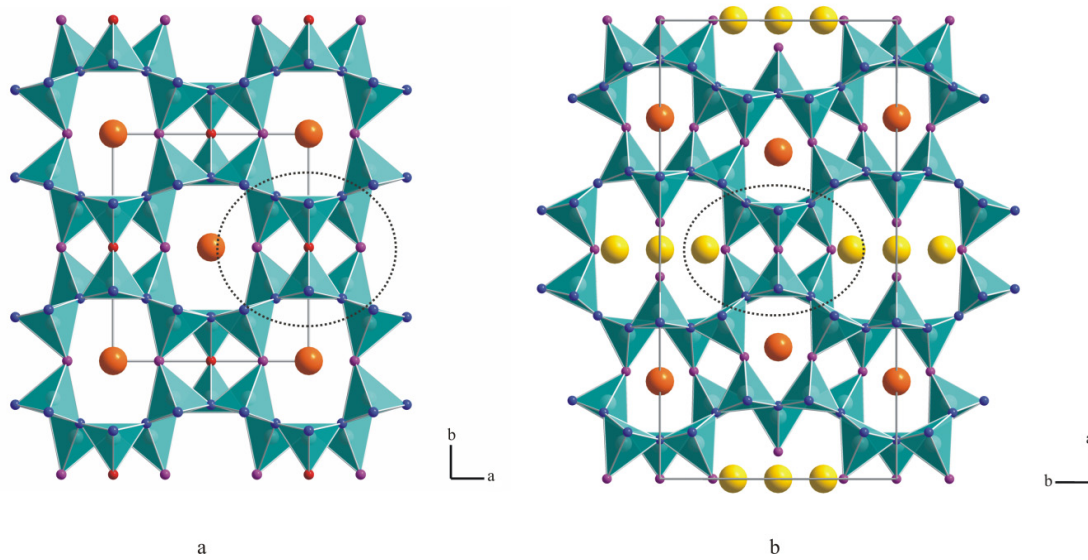
Wie die Kristallstrukturbeschreibung von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (siehe Kapitel 7.4) gezeigt hat, ist das anionische Silicatgerüst dieser Verbindung ausschließlich aus Ringen eckenverknüpfter  $(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder aufgebaut. Um einen Überblick über die unterschiedlichen Ringgrößen und die jeweilige Anzahl dieser Baueinheiten zu erhalten, wurde ein Kreisklassenspektrum berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tabelle 7-3 zusammengefasst. Dabei wurde der in dieser Verbindung auftretende maximale Abstand  $(\text{Si},\text{Al})\text{--}(\text{O},\text{N})$  von  $1,817 \text{ \AA}$  vorgegeben.

**Tabelle 7-3. Kreisklassenspektrum für  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ).**

$(\text{Si},\text{Al})_n(\text{N},\text{O})_n$	n = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anzahl	-	0	16	9	68	117	474	1369	4734	16109	57412	207366

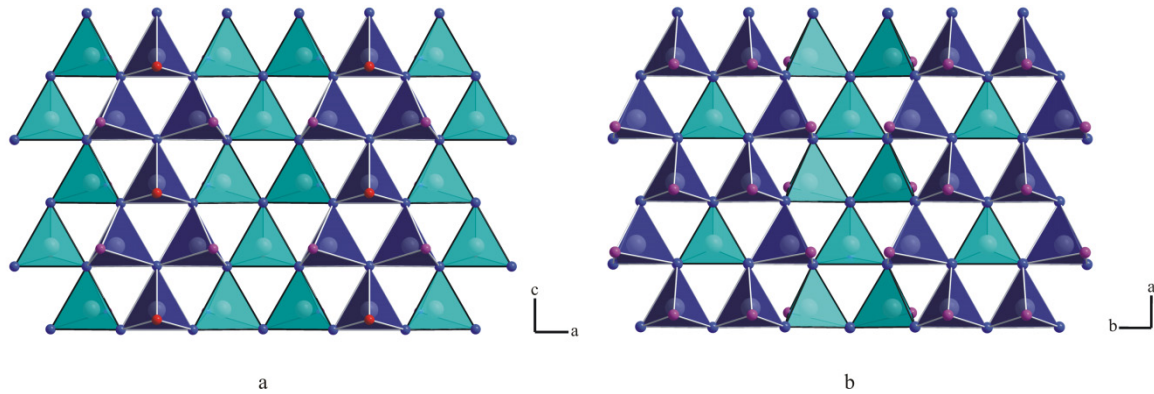
## 7.7 Vergleich mit dem S-Sialon Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2)

In der Literatur sind bereits einige (Oxo)nitrido(alumo)silicate (z.B. LiSi<sub>2</sub>N<sub>3</sub>,<sup>[190]</sup> SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,<sup>[212]</sup> MSiAlN<sub>3</sub> (M = Ca, Sr))<sup>[108,262]</sup> bekannt, deren Strukturen aus hochkondensierten Schichten aufgebaut werden, die durch gemeinsame N- oder O-Atome verbunden werden. Im Folgenden soll auf das nahe verwandte Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2) eingegangen werden. Dieses gut charakterisierte Sialon, das auch S-Phase genannt wird, kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Imm*2<sup>[218]</sup> und ist für die Einschätzung der Lumineszenzeigenschaften von (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) wichtig.



**Abbildung 7-11. a:** Kristallstruktur der S-Phase Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2) entlang [001]. **b:** Struktur von (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) (Blickrichtung: [001]). Zur Verdeutlichung der Unterschiede der beiden Strukturen wurden die (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub>-Tetraeder eingezeichnet. Mit jeweils einer gepunkteten Ellipse sind die analogen Baueinheiten hervorgehoben. (Sr: orange, (Sr,Ca,□): gelb, (Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett, O: rot).

Betrachtet man die Kristallstruktur von Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2) entlang [001], so wird die anionische Teilstruktur dieses Sialons ausschließlich von zwei hochkondensierten Silicatschichten aufgebaut, die parallel (010) verlaufen (siehe Abbildung 7-11a) und über gemeinsame (N,O)-Atome verknüpft sind. Im Vergleich dazu enthält die Elementarzelle von (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) (siehe Abbildung 7-11b) vier Dreieringschichten,<sup>[145]</sup> die ebenfalls über gemeinsame Leichtatome miteinander verbunden werden. Die Schichten verlaufen hierbei allerdings parallel (100).

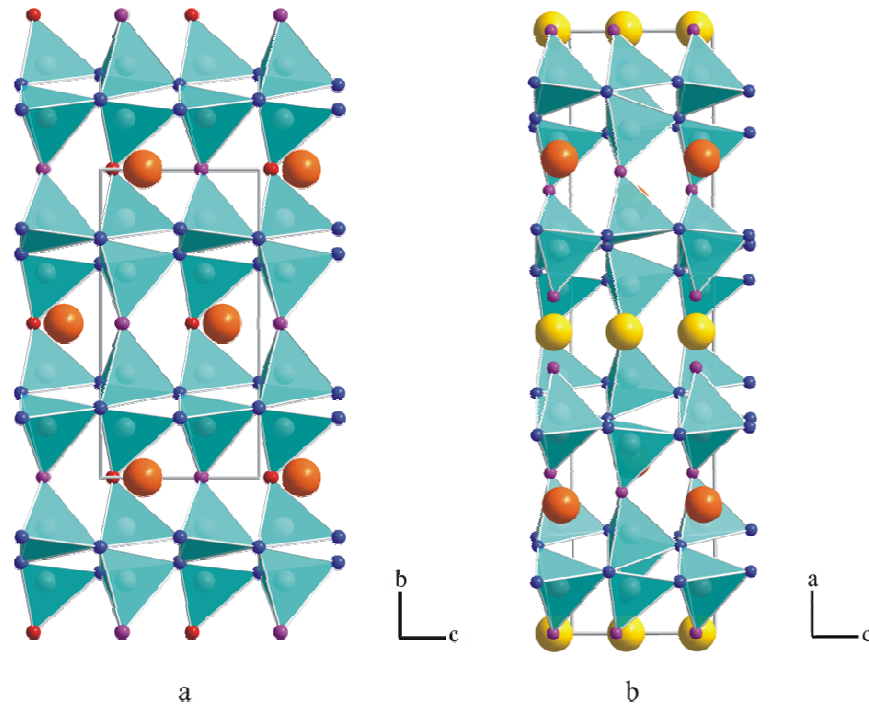


**Abbildung 7-12.** Vergleich der hochkondensierten Schichten in  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) (a) und  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (b). Zur Verdeutlichung der up-down-Folge sind die nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau, die nach unten zeigenden Tetraeder türkis eingefärbt. ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett, O: rot).

Vergleicht man das sich durch die up-down-Folge der Tetraeder ergebende Muster der Silicatschichten, so findet man bei beiden Sialonen geschlossen verzweigte Tetraederketten (siehe Abbildung 7-12). Allerdings sind diese beim S-Sialon nicht durch weitere Struktur-motive voneinander getrennt, sondern es wechseln sich identisch aufgebaute Ketten ab. Diese unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Orientierung der Tetraeder.

Aufgrund des sehr ähnlichen Aufbaus der Silicatschichten ergibt sich für beide Verbindungen ein ähnliches Verknüpfungsmuster der Schichten. Paare von kondensierten Dreieringen bilden charakteristische Einheiten von sechs Tetraedern, die entlang [001] über gemeinsame Tetraederecken zu Ketten verknüpft sind. Die Kristallstruktur des S-Sialons enthält ausschließlich diese Verknüpfung der hochkondensierten Schichten. In  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) gibt es darüber hinaus eine Verknüpfung über vier Tetraeder, die ebenfalls entlang [001] zu Ketten verknüpft sind (siehe Abbildung 7-11).

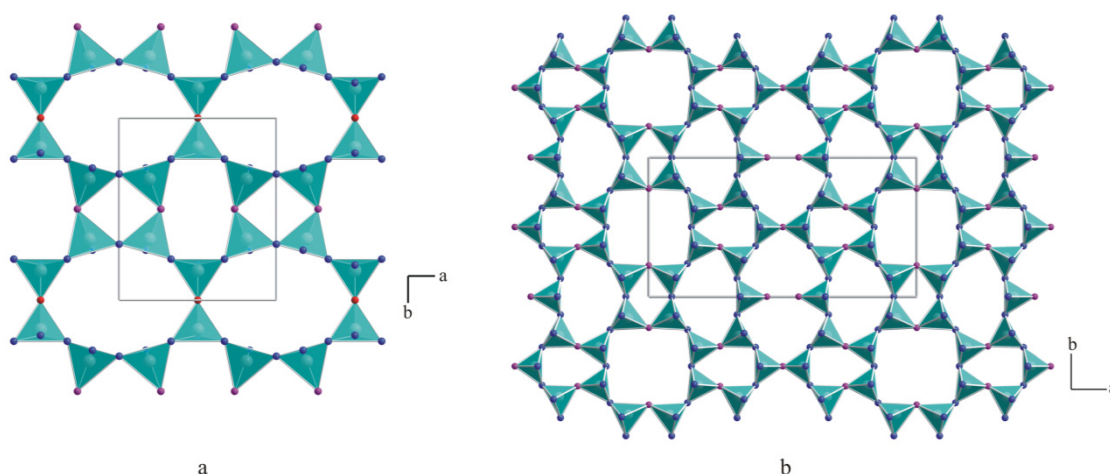




**Abbildung 7-13. a: Kristallstruktur der S-Phase  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) entlang [100]. b: Struktur von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (Blickrichtung: [010]). (Sr: orange, (Sr,Ca,□): gelb, (Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett, O: rot).**

Betrachtet man die Struktur des S-Sialons  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ), so ist das Silicatgerüst pro Elementarzelle aus zwei äquivalenten Schichten aufgebaut, die über gemeinsame N-Atome miteinander verbunden werden (siehe Abbildung 7-13). Ein ähnlicher Aufbau wurde auch für die Verbindung  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) in Blickrichtung [010] beobachtet. Gemäß der *I*-Zentrierung der beiden Strukturen sind diese Schichten jeweils um (0,5, 0,5, 0,5) gegeneinander verschoben. Wie Abbildung 7-14 zeigt, unterscheiden sich aber die Silicatschichten der Sialone in den auftretenden Ringgrößen. Die entsprechende Schicht im Sr,Ca-Sialon wird aus Vierer-, Fünfer-,

Siebener-, Achter- und Zehnerringen aufgebaut, wohingegen die Silicatschicht von  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) lediglich Vierer-, Sechser- und Achterringe enthält.



**Abbildung 7-14.** Vergleich der aus Ringen aufgebauten Silicatschichten in  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) (a) und  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) (b). ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett, O: rot).

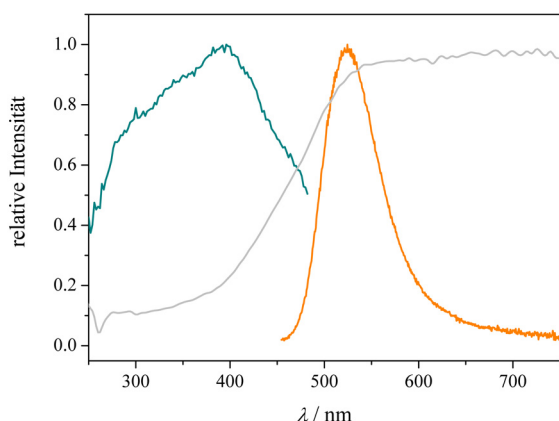
Die Kristallstrukturen der beiden Sialone unterscheiden sich daher stark bezüglich der enthaltenen Kationenlagen. Während  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) drei kristallographisch unabhängige Kationenlagen mit den Koordinationszahlen sechs, acht und zwölf aufweist, gibt es im S-Sialon  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) lediglich eine einzige Sr-Lage. Diese wird von acht Leichtatomen im Abstand von 2,660(5) bis 3,219(7) Å umgeben. Die Abstände liegen damit in etwa im Bereich der entsprechenden Abstände des hier diskutierten Sr,Ca-Sialons.

## 7.8 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Da die Verbindungsklassen der (Oxo)nitrido(alumo)silicate als potentielle Phosphore für (pc)LEDs bekannt sind, wurde auch die Eignung des neuen Oxonitridoalumosilicates  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) als Wirtsgitter untersucht. Hierfür wurde eine  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierte (4 mol%) Probe dargestellt, wobei zur Verringerung der anfallenden Nebenprodukte die eingesetzte AlN-Menge angepasst wurde. Dadurch konnte zwar die Entstehung der rot emittierenden Nebenprodukte (z.B.  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ ),<sup>[282]</sup> aber nicht die Bildung von  $\text{SrSiAl}_2\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>[212]</sup> verhindert werden.

Die bei dieser Synthese erhaltenen Kristalle sind unter Tageslicht aufgrund der  $4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ )  $\rightarrow$   $4f^65d$  Absorption der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen im UV-A bis blauen Spektralbereich hellgrün gefärbt.





**Abbildung 7-15. Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektrum des Eu<sup>2+</sup>-dotierten (4 mol%) (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19).**

Abbildung 7-15 zeigt das Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektrum des Eu<sup>2+</sup>-dotierten Sialons (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19). Bei einer Anregung der Verbindung bei 429 nm konnte eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 521 nm und einer Halbwertsbreite von 71 nm (2503 cm<sup>-1</sup>) beobachtet werden. Der Farbpunkt dieser Verbindung im CIE-Farbdiaagramm beträgt x = 0,298 und y = 0,607.

**Tabelle 7-4. Lage der Emissionsbanden und dazugehörige Halbwertsbreiten grüner Phosphore.**

Verbindung	Emissionsbande [nm]	Halbwertsbreite [nm]	Literatur
SrSi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	538	72	[79]
Sr <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>14</sub> :Eu <sup>2+</sup>	488	103	[107]
β-Sialon:Eu <sup>2+</sup>	538	55	[55]

In Tabelle 7-4 sind die Lagen der Emissionsbanden sowie die dazugehörigen Halbwertsbreiten einiger bekannter grüner Phosphore aufgelistet. Im Vergleich zu den Lumineszenzeigenschaften von (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) ist die Emissionsbande des strukturell verwandten S-Sialons Sr<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>14</sub>:Eu<sup>2+</sup> etwas in den blauen Spektralbereich verschoben und weist mit 103 nm eine größere Halbwertsbreite auf.<sup>[107]</sup> Letzteres wird vermutlich durch den größeren Stokes-Shift des S-Sialons bedingt. Dieser führt nach Gleichung (2-1) auch zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite der Emissionsbande.

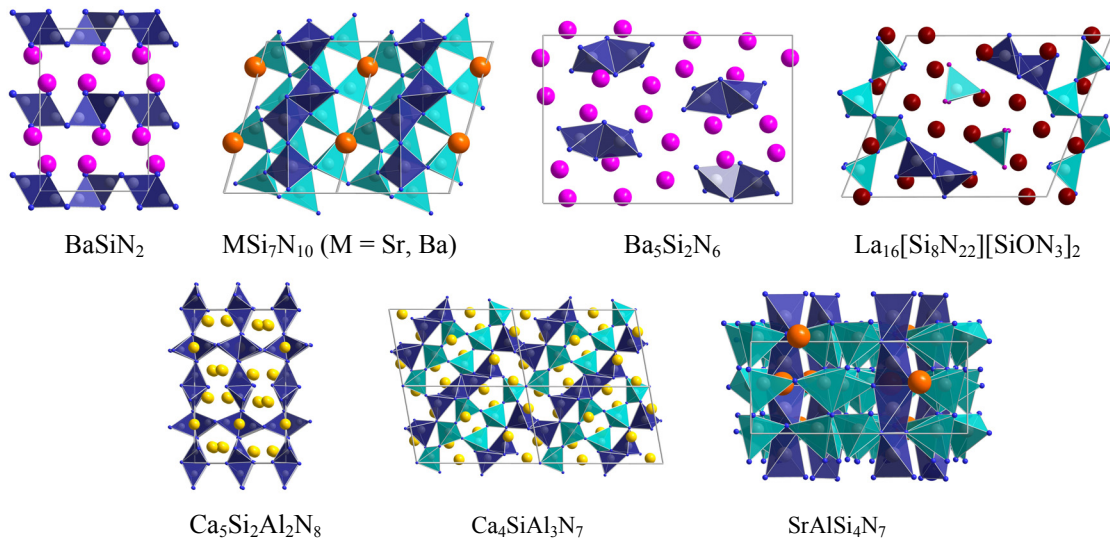
Die Lumineszenzeigenschaften von (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>(11+16y-25z)</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>16</sub>(N<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0,24; y ≈ 0,18; z ≈ 0,19) entsprechen in etwa den Literaturangaben für SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>. Allerdings weist dieser gelb-grün emittierende Phosphor, der hervorragend für eine Anwendung in 2-pcLEDs geeignet ist, eine sehr gute Quantenausbeute (QE > 90 %) auf. Im Vergleich dazu liegt die Quantenausbeute des Sr,Ca-Sialons bei lediglich 40 %. Eine mögliche Ursache hierfür könnte der relativ große Stokes-Shift dieser Verbindung sein. Zur abschließenden Klärung werden Tieftemperaturmessungen benötigt.



## 8 $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$ ( $x \approx 0$ ) – ein Sialon mit fehlgeordneter Intergrowth-Struktur

### 8.1 (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit kantenverknüpften Tetraedern

Während Kantenverknüpfung von Tetraedern bei klassischen Oxosilicaten bislang lediglich bei einer Verbindung, nämlich dem faserigen  $\text{SiO}_2$  beobachtet werden konnte,<sup>[144]</sup> findet man diese Verknüpfungsmöglichkeit bei (Oxo)nitrido(alumo)silicaten häufiger. Ein Zusammenhang zwischen der Art der Tetraederverknüpfung und dem Kondensationsgrad  $\kappa$  des jeweiligen Materials besteht dabei allerdings nicht. So konnten Einheiten aus kantenverknüpften Tetraedern u.a. bei den Verbindungen  $\text{MSiN}_2$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),<sup>[148]</sup>  $\text{MSi}_7\text{N}_{10}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),<sup>[150,192]</sup>  $\text{M}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}$ ),<sup>[149,159]</sup>  $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ ,<sup>[152]</sup>  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$ ,<sup>[262,283]</sup>  $\text{Ca}_4\text{SiAl}_3\text{N}_7$ <sup>[262,283]</sup> und  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ <sup>[125]</sup> beobachtet werden. Abbildung 8-1 zeigt exemplarisch die Vielfaltigkeit der Strukturen der oben genannten (Oxo)nitrido(alumo)silicate, die neben der Kantenverknüpfung meist auch eine Eckenverknüpfung der Tetraeder aufweisen.



**Abbildung 8-1. Beispiele für Kristallstrukturen von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten mit kantenverknüpften  $(\text{Si}, \text{Al})\text{N}_4$ -Tetraedern. Die kantenverknüpften Tetraedereinheiten sind dabei dunkelblau hervorgehoben.**

In Tabelle 8-1 sind einige Bindungswinkel und –längen von kantenverknüpften Tetraedereinheiten literaturbekannter (Oxo)nitridosilicate zusammengefasst. Ein Vergleich der Bindungswinkel  $\text{N-Si-N}$  zeigt, dass diese deutlich vom idealen Tetraederwinkel ( $109,5^\circ$ ) abweichen. Geometrisch bedingt sind dadurch auch die Winkel  $\text{Si-N-Si}$  kleiner als bei einer Eckenverknüpfung der Tetraeder, wobei ein Zusammenhang zwischen der Größe der Winkel und dem Kondensationsgrad  $\kappa$  zu erkennen ist. So weisen die Verbindungen mit einem

vergleichsweise kleinen Kondensationsgrad  $\kappa$  größere Winkel N-Si-N auf, als Verbindungen mit einem größeren Kondensationsgrad. Genau entgegengesetzt verhalten sich die Winkel Si-N-Si. Dieser Einfluß kann durch die abnehmende Flexibilität der Struktur bei einer zunehmenden Vernetzung der Struktur erklärt werden. Die Kondensation wirkt sich aber nicht nur auf die Bindungswinkel sondern auch auf die Bindungslängen aus. Diese sind bei stärker vernetzten Strukturen tendenziell kürzer.

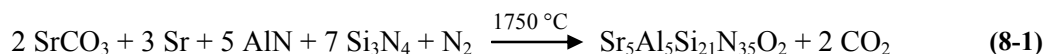
**Tabelle 8-1. Bindungswinkel und –längen von kantenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern in literaturbekannten (Oxo)nitridosilicaten.**

	$\kappa$	N-Si-N / °	Si-N-Si / °	Si-Si / Å	Si-N / Å
$\text{La}_{16}\text{Si}_9\text{N}_{28}\text{O}_2$ <sup>[152]</sup>	0,30	92,2(3); 93,3(3)	84,6(3); 85,9(3)	2,42(1)	1,770(6) – 1,815(7)
$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ <sup>[159]</sup>	0,33	96,7(1)	83,3(1)	2,407(2)	178,9(3); 183,1(3)
$\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ <sup>[149]</sup>	0,33	90,7(7); 91,4(7)	88,4(7); 89,4(7)	2,556(7)	1,81(2) – 1,84(2)
$\text{SrSiN}_2$ <sup>[148]</sup>	0,50	95,8(3)	84,2(3)	2,391(3)	1,780(6); 1,788(6)
$\text{BaSiN}_2$ <sup>[148]</sup>	0,50	94,8(1)	85,2(1)	2,412(1)	1,777(2); 1,781(2)
$\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ <sup>[192]</sup>	0,70	88,9(2); 89,6(2)	89,7(2); 91,8(2)	2,511(2)	1,739(4) – 1,801(4)
$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ <sup>[150]</sup>	0,70	90,2(2); 91,2(2)	89,3(2)	2,506(1)	174,7(3) – 177,4(3)

Das im Folgenden vorgestellte neue Sialon  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) <sup>[284]</sup> weist ebenfalls kantenverknüpfte Tetraeder auf, wobei diese Verbindung in einem bislang noch nicht beobachteten Strukturtyp kristallisiert. Neben der Synthese und der Kristallstruktur soll auch auf die Eigenschaften dieser Verbindung eingegangen werden.

## 8.2 Synthese und Elementaranalyse

$\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) konnte im Rahmen dieser Arbeit über verschiedene Syntheserouten, die sich hinsichtlich ihrer Sr-, Si- und O-Quellen unterscheiden, dargestellt werden.

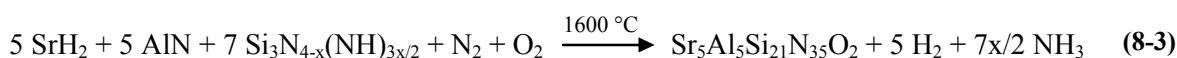


Nach (8-1) erhielt man verhältnismäßig große Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, ausgehend von 1,0 mmol (41 mg) AlN, 0,7 mmol (94,5 mg)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (kristallin, Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan), 0,3 mmol (41 mg)  $\text{SrCO}_3$  und 0,4 mmol (39,4 mg) Sr-Metall in Form von kleinen Stückchen. Diese Edukte wurden zunächst in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in einem Achatmörser fein verrieben und in einen Wolframtiegel gefüllt. Die Umsetzung des Eduktgemenges erfolgte anschließend in einem Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre nach dem in (8-2) angegebenen Temperaturprogramm.

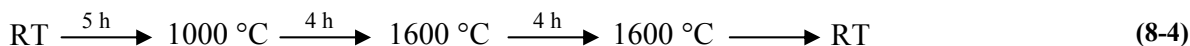


Die nach dieser Methode synthetisierten Proben enthielten Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0) in Form von einzelnen, verhältnismäßig großen, farblosen, luft- und wasserstabilen Kristallen, sowie einige Nebenprodukte wie z.B. SrSiAl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[212]</sup> SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>,<sup>[125,126]</sup> und Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.<sup>[44]</sup>

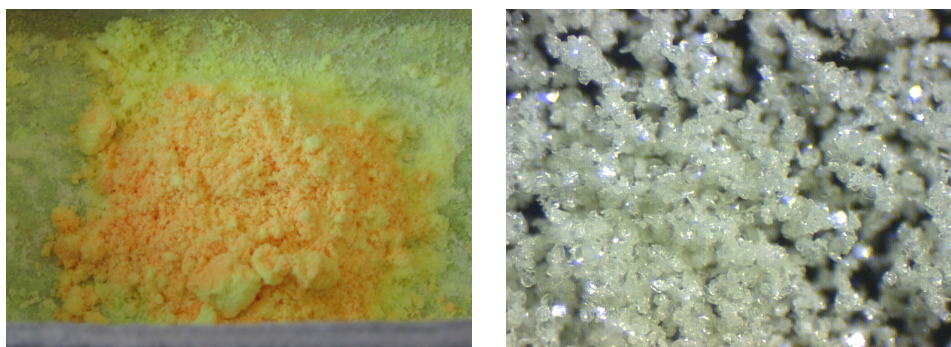
Für alle weiteren Untersuchungen wurden Eu<sup>2+</sup>-dotierte Proben verwendet. Diese wurden ausgehend von 40 mmol (1,640 g) AlN, 39,2 mmol (3,514 g) SrH<sub>2</sub>, 0,8 mmol (0,141 g) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 160 mmol (8,230 g) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (amorph, Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) hergestellt (siehe Gleichung (8-3)).



Diese Edukte wurden zunächst in einer Kugelmühle unter Tetrahydrofuran verrieben, ehe sie in einem SiC-Tiegel in einer H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Röhrenofen umgesetzt wurden. Das hierfür verwendete Temperaturprogramm ist in (8-4) angegeben.



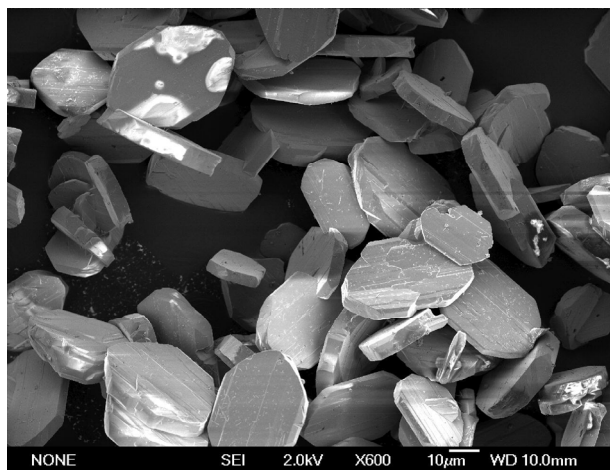
Bei dieser Reaktion entstanden neben Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0) in Form von grünen Kristallen (siehe Abbildung 8-2) auch die orangen Verbindungen Sr<sub>2</sub>Si<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>8-x</sub>:Eu<sup>2+</sup>,<sup>[81]</sup> und SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>,<sup>[125,126]</sup> die größtenteils mechanisch abgetrennt werden konnten. Die verbleibenden Verunreinigungen wurden schließlich durch Flotation mit Wasser entfernt. Dabei erhielt man große Probenmengen an phasenreinem Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0).



**Abbildung 8-2.** links: Phasegemenge im SiC-Tiegel vor dem Entfernen der Verunreinigungen durch Flotation mit Wasser. rechts: Phasenreine Probe von Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub>:Eu<sup>2+</sup> (x ≈ 0) nach der Aufarbeitung.

Desweiteren traten diese Kristalle aber auch bei der Synthese von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> als Nebenprodukt auf.<sup>[282]</sup> Ausgehend von der Synthesevorschrift für dieses Nitridoalumosilicat<sup>[125]</sup> konnten große Kristalle von Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0) durch die Substitution des

kristallinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) durch amorphes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) erhalten werden,<sup>[282]</sup> wobei bei dieser Syntheseroute die Ausbeute an  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) höher war als bei der Verwendung von  $\text{SrCO}_3$  als Sauerstoffquelle. Auch auf diese Weise erhaltene Kristalle wurden für die Strukturaufklärung der Verbindung mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden verwendet.



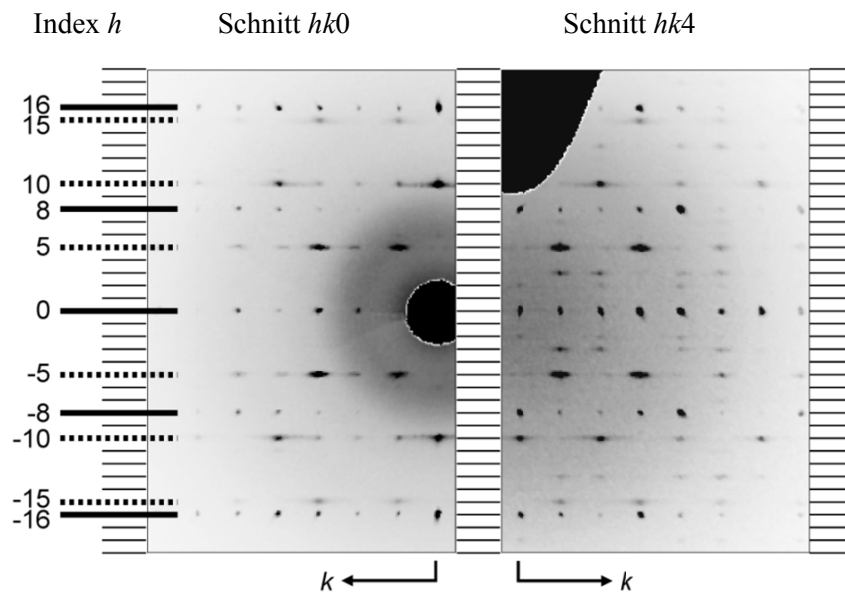
**Abbildung 8-3. REM-Aufnahme von Kristallen des Sialons  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ).**

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurden EDX-Messungen an ausgewählten Kristallen durchgeführt (siehe Abbildung 8-3). Dabei konnte die Summenformel  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5,0(5)}\text{Si}_{22(1)}\text{N}_{36(2)}\text{O}_{3(1)}$  ermittelt werden. Diese basiert auf dem Durchschnitt mehrerer Messpunkte und wurde zum Teil der Einkristallstrukturbestimmung zugrunde gelegt. Der Eu-Anteil dieser Verbindung wurde dabei allerdings nicht berücksichtigt, da der Fehlerbereich für diesen Wert aufgrund der geringen Konzentration sehr groß ist.

Präzisere EDX-Messungen erhielt man von sechs Kristalliten des Sialons, die mit SAED-Aufnahmen (selected area electron diffraction) charakterisiert wurden. Diese Kristalle wurden direkt während der TEM-Untersuchungen analysiert. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, dass diese Spektren nicht durch Abschattung beeinflusst werden. Die Durchschnittswerte dieser Messungen bestätigen die angenommene Summenformel für das Sialon (berechnet für  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2$  (in At%): Sr 7,2; Al 7,4; Si 30,8; N 51,4; O 2,9; Eu 0,1; gefunden (in At%): Sr 6,9(3); Al 7,5(3); Si 33(2); N 49(3); O 4(1); Eu 0,17(5)). Darüber hinaus wurde eine kommerzielle Elementaranalyse (Fa. Pascher) angefertigt, bei der die Elemente Sr, Al, Si und Eu doppelt bestimmt wurden. Dabei konnte der Eu-Gehalt der Verbindung bestimmt und die Ergebnisse der EDX-Messungen bestätigt werden (berechnet für  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2$  (in Gew%): Sr 25,4; Al 8,0; Si 34,9; N 29,0; O 1,9; Eu 0,9; gefunden (in Gew%): Sr 24,5 Al 7,4 Si 35,5, N 26,0, O 2,4 Eu 0,8).

### 8.3 Bestimmung der Gitterparameter

Die mit Röntgenstrahlung erhaltenen Beugungsbilder der meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) wiesen neben scharfen Reflexen auch ausgeprägte diffuse Streuung auf. Die scharfen Reflexe konnten auf Basis einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterparametern  $a_{\text{scharf}} = 2,954$ ,  $b = 7,487$  und  $c = 9,059$  Å indiziert werden. Die diffuse Streuung tritt in Form von Streifen mit ausgeprägten Maxima entlang  $b^*$  mit ganzzahligen Indizes  $l$  auf. Dies bedeutet, dass geordnete Schichten, die sich entlang (010) ausdehnen, eine Fehlordnung in ihrer Stapelfolge aufweisen.

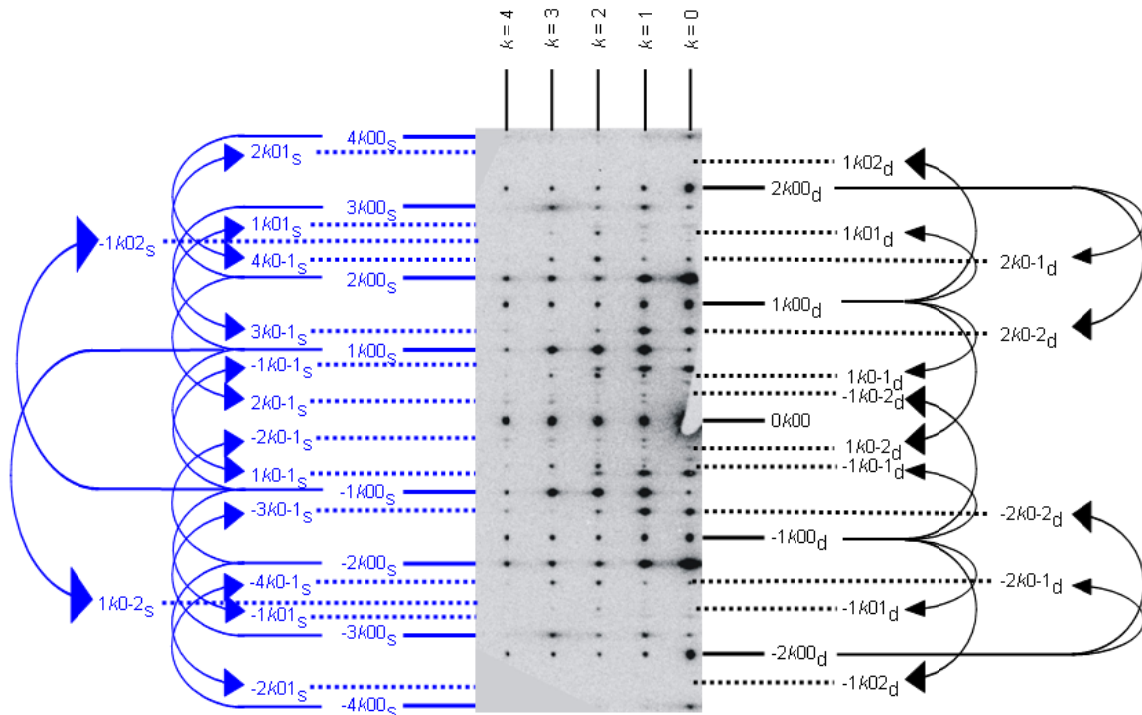


**Abbildung 8-4.** Röntgenbeugungsaufnahme (rekonstruierte Schnitte durch den reziproken Raum) eines charakteristischen Kristalls von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ). Verbreiterte Reflexe für  $h = 5n$ , scharfe Reflexe für  $h = 8n$ ; Reflexe mit anderen Indizes  $h$  sind deutlicher für höhere  $l$ -Werte (z.B.  $hk4$ ). Die Intensitätsskala dieser Abbildung ist linear zwischen 0 (weiß) und ungefähr 0,5 % der maximalen Intensität (schwarz). Dadurch werden die extrem schwachen Phänomene wie die diffuse Streuung klar sichtbar und alle Intensitäten  $> 0,5$  % der maximalen Intensität erscheinen schwarz. Demzufolge ist die Verbreiterung der Reflexe nicht sehr ausgeprägt.

Eine Überprüfung der Schnitte durch den reziproken Raum (siehe Abbildung 8-4) zeigt, dass diese diffusen Streifen mit ganzzahligen Indizes  $h$  indiziert werden können, wenn der Parameter  $a_{\text{scharf}}$  mit dem Faktor 8 multipliziert wird. Behandelt man die diffusen Maxima wie Bragg-Reflexe, so können alle Beugungsmaxima auf Basis einer Elementarzelle mit  $a = 8 \cdot a_{\text{scharf}} = 23,614$ ,  $b = 7,487$  und  $c = 9,059$  Å indiziert werden. Dabei treten die scharfen Reflexe bei  $h = 8n$ , die stark diffusen Maxima hingegen bei Positionen mit  $h = 5n$  auf. Letztere stammen nicht von kleinen kohärent verwachsenen lamellenförmigen Domänen einer anderen Phase, denn zum einen sind die Reflexe bei  $h = 0$  scharf, zum anderen konnten schwache Reflexe auch auf Bragg-Positionen mit Indizes  $h$  ungleich  $5n$  oder  $8n$  beobachtet

werden. Ein solches Beugungsbild kann als eine fehlgeordnete Überstruktur oder besser als koinkommensurabel verwachsene Verbindung zweier Substrukturen interpretiert werden, wobei eine dieser beiden Teilstrukturen nicht vollständig geordnet ist.

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurde einer der selten auftretenden Kristalle ausgewählt, die ein Minimum an diffuser Streuung aufwiesen und deren diffuse Maxima verhältnismäßig scharf waren. Diese wurden näherungsweise wie Bragg-Reflexe behandelt. Die meisten Kristalle wiesen hingegen ausgeprägte diffuse Streuung auf.



**Abbildung 8-5.** Ausschnitt einer indizierten SAED-Aufnahme (Zonenachse [001]) einer inkommensurabel verwachsenen Verbindung. Die Indizes  $s$  kennzeichnen die Reflexe der Secherringschicht-Teilstruktur. Die Zuordnung der Satellitenreflexe wird durch Pfeile ausgehend vom entsprechenden Hauptreflex (blau) visualisiert. Die Indizes  $d$  markieren die Reflexe der Dreieringschicht-Teilstruktur. Die Beziehungen zwischen den Haupt- und den Satellitenreflexen werden hier durch schwarze Pfeile verdeutlicht.

Viele Kristallite wurden darüber hinaus mit Hilfe von Elektronenbeugungsbildern im SAED-Modus (selected area electron diffraction) untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Ausprägungen der diffusen Streuung und somit unterschiedliche Ordnungsgrade detektiert. Einige der Kristallite ergaben sehr komplexe Elektronenbeugungsaufnahmen (siehe Abbildung 8-5), die lediglich anhand einer inkommensurabel verwachsenen Verbindung erklärt werden können. Auf die kristallographischen Details dieser Phasen wird im Weiteren aber nicht näher eingegangen.

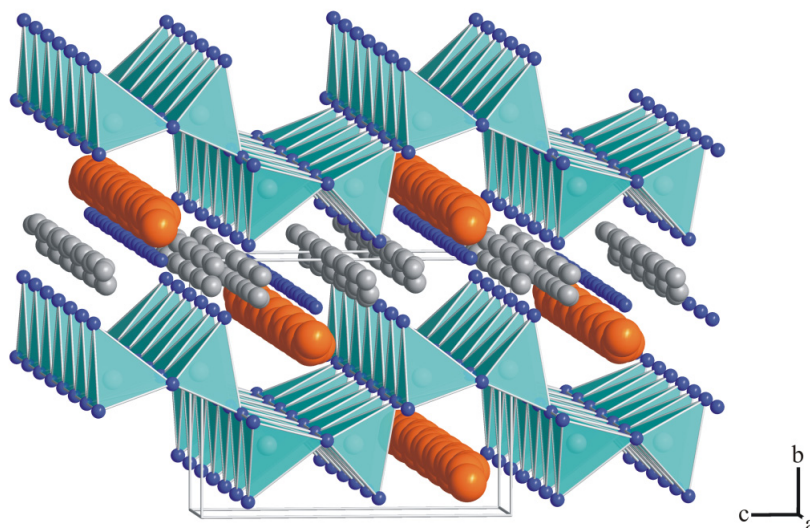


## 8.4 Einkristallstrukturbestimmung

### 8.4.1 Gemittelte Struktur ausgehend von den scharfen Reflexen

Berücksichtigt man bei der Kristallstrukturbestimmung lediglich die scharfen Reflexe mit  $h = 8n$ , die mit einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterparametern  $a_{\text{scharf}} = 2,954$ ,  $b = 7,487$  und  $c = 9,059$  Å indiziert werden können, so ergibt die Verfeinerung eine gemittelte Struktur. Dabei wird eine Superposition der fehlgeordneten Teilstruktur in eine Elementarzelle projiziert. Ein Vergleich dieser Verfeinerungen für Kristalle mit unterschiedlichem Grad an diffuser Streuung zeigt, dass für alle Kristalle die gleiche gemittelte Struktur erhalten wird. Dieses Strukturmodell kann in der Raumgruppe  $Pmc2_1$  gelöst und verfeinert werden und ist erwartungsgemäß fehlgeordnet. Aufgrund der Anteile an diffuser Streuung ist es nicht verwunderlich, dass Zwillingsmodelle mit niedrigerer Symmetrie keine weitere Ordnung erlauben. Für alle Kristalle erhielt man für die gemittelte Struktur  $R1$ -Werte von etwa 0,04.

Betrachtet man die gemittelte Struktur (siehe Abbildung 8-6) entlang  $[100]$ , so ähnelt diese dem in Abbildung 8-8 dargestellten Modell der idealisierten Gesamtstruktur. Die anionische Teilstruktur dieser Verbindung kann am besten als Abfolge von zwei Arten von miteinander verbundenen Schichten beschrieben werden, die sich parallel  $(010)$  ausbreiten. Eine dieser beiden Schichten ist langreichweitig geordnet, während die andere eine große Anzahl an partiell besetzten Si- oder Al-Positionen aufweist. Die Abstände zwischen diesen Lagen sind deutlich kürzer als sinnvolle interatomare Abstände. Nachdem die teilweise besetzten Leichtatompositionen (N,O) nur schwer bestimmbar sind, konnten lediglich einige überlagerte (Si,Al)(N,O)<sub>4</sub>-Tetraeder eindeutig lokalisiert werden. Dennoch entsprechen viele (Si,Al)-(Si,Al)-Abstände sinnvollen Werten für (Si,Al)-Atome in ecken- oder kantenverknüpften Tetraedern. Dadurch war es möglich, zahlreiche Ordnungsschemata für diese Schichten zu erstellen. Alle diese Modelle erklären die beobachtete Elektronendichte aber nur unter der Annahme einer Kantenverknüpfung der Tetraeder.



**Abbildung 8-6.** Perspektivische Ansicht der gemittelten Struktur näherungsweise entlang  $[100]$ . Die geordneten Schichten werden durch türkise Tetraeder repräsentiert, die fehlgeordneten  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen durch orange Kugeln. In dieser Darstellung wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht alle fehlgeordneten Leichtatompositionen berücksichtigt. ((Si,Al): grau, (N,O): blau).

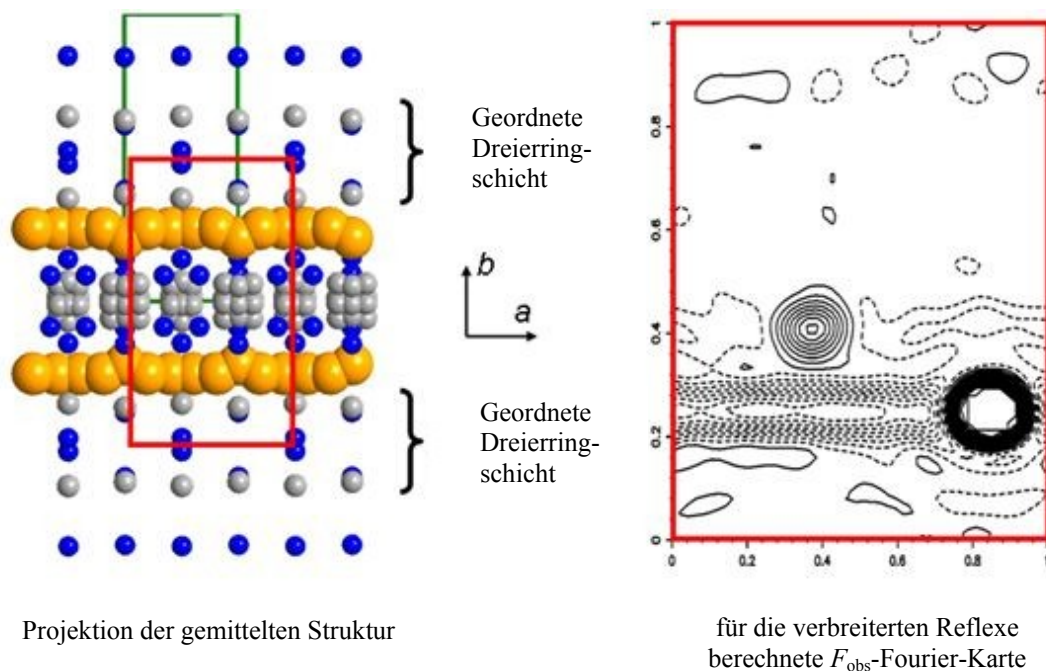
Die vollständig geordnete Silicatschicht von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  (siehe Abbildung 8-9) wird ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut, wobei jeweils drei dieser Polyeder über ein gemeinsames  $\text{N}^{[3]}$ -Atom miteinander verbunden sind. Sie ähnelt damit den bei Nitridosilicaten häufig beobachteten hochkondensierten Dreieringschichten. Die up-down-Folge der Tetraeder entlang  $c$  (uudd) führt zu einer ausgeprägten Wellung der Schicht (siehe Abbildung 8-6).

Die beiden unterschiedlichen Schichten werden durch gemeinsame O- und N-Atome zu einem 3D-Netzwerk verbunden. Die dabei entstehenden kanalähnlichen Zwischenräume enthalten die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen. Diese verteilen sich über kettenartig angeordnete Positionen, die innerhalb eines Kanals jeweils zu 1/8 besetzt sind. Da pro Elementarzelle zwei dieser Ketten mit jeweils fünf Atompositionen (Splitlagen) vorliegen, resultieren daraus 1,25  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen pro Elementarzelle für das gemittelte Strukturmodell. Die Summe aller (Si,Al)-Positionen der beiden Schichten stimmt gut mit der bestimmten Zusammensetzung der Verbindung überein. Allerdings sind die (N,O)-Positionen sowie die Besetzungsfaktoren der Lagen nicht sehr präzise und können deshalb nicht detailliert interpretiert werden.

### 8.4.2 Gesamtstruktur

Eine Indizierung aller Reflexe der Röntgenbeugungsaufnahmen ist, wie bereits erwähnt, auf der Basis einer orthorhombischen Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 8 \cdot a_{\text{scharf}} = 23,614$ ,  $b = 7,487$  und  $c = 9,059$  Å möglich. Dabei werden die diffusen Maxima wie Bragg-Reflexe behandelt. Obwohl der für die Einkristallstrukturbestimmung verwendete Kristall überwiegend scharfe Reflexe aufwies und diffuse Streuung nur mit minimaler Intensität beobachtet werden konnte, war eine Lösung dieser Struktur mit Direkten Methoden nicht möglich. Deshalb wurde analog zur Interpretation der diffusen Daten ein Strukturmodell für die Gesamtstruktur abgeleitet.

Hierfür wurde ein Datensatz extrahiert, der ausschließlich die stark verbreiterten Reflexe mit  $h = 5n$  enthielt. Die entsprechende Elementarzelle hat die Gitterparameter  $a_{\text{verbreitert}} = 1/5 \cdot a = 4,724$ ,  $b = 7,487$  und  $c = 9,059$  Å. Für diesen Datensatz konnte eine Strukturlösung in  $Pmn2_1$  erhalten und nach Auffinden zusätzlicher Symmetrie das Modell in der Raumgruppe  $Pmmn$  verfeinert werden.



**Abbildung 8-7.** Gemittelte und Differenz-Struktur für Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0); links: Projektion der gemittelten Struktur entlang [001] mit den Splitpositionen (Elementarzelle: grün, Sr: orange; (N,O): blau, (Si,Al): grau); rechts: Fourier-Karte für einen Strang der fehlgeordneten Sr<sup>2+</sup>-Ionen (der zweite Strang befindet sich auf einer anderen Höhe); berechnet für die Verfeinerung der Differenzstruktur basierend auf den verbreiterten Reflexen mit  $h = 5n$ . Der rote Rahmen markiert einen äquivalenten Ausschnitt in beiden Darstellungen. Die hohen Fourier-Peaks zeigen die Positionen der Sr<sup>2+</sup>-Ionen in der Gesamtstruktur und die negativen Intensitäten der Lagen, auf denen sich die Sr<sup>2+</sup>-Ionen in der gemittelten Struktur befinden. Diese existieren in der Gesamtstruktur nicht. Die schwächeren Peaks weisen ähnliche Phänomene bezüglich der Si-Atome auf.

**Da dieses Strukturmodell der Differenz zwischen der realen und der gemittelten Struktur entspricht, enthalten die Fourierkarten positive und negative Elektronendichten (siehe**

Abbildung 8-7). Daraus wird ersichtlich, wie die fehlgeordneten  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen des gemittelten Strukturmodells ( $a_{\text{scharf}} = 1/8 \cdot a$ ) in der realen Struktur angeordnet sind und warum letztere fünf Splitpositionen für die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen pro Elementarzelle enthält. So beträgt die Translationsperiode der Sr-Teilstruktur entlang der Kanäle 4,724 Å. Verwendet man nun diese Informationen in Kombination mit der gemittelten Struktur, so kann daraus ein Startmodell für die Verfeinerung der Gesamtstruktur erstellt werden. Die Symmetrie  $Pmn2_1$  dieses Strukturmodells leitet sich dabei von den Symmetrien des gemittelten Strukturmodells sowie der Differenzstruktur ab. Die Verfeinerung der Gesamtstruktur ergab ein Strukturmodell, das nahezu vollständig geordnet ist. Die fehlgeordneten Schichten des gemittelten Strukturmodells sind ausgeordnet und lediglich zwei (Si-Al)-Atome besetzen Splitpositionen mit niedrigen Besetzungsfaktoren. Diese Splitpositionen entsprechen Alternativen der vollständigen (geordneten) Schicht und konnten ebenfalls lokalisiert werden.

Die beobachteten schwachen diffusen Streifen werden durch Stapelfehlordnung der unterschiedlich verschobenen Schichten verursacht. Aufgrund dieser Fehlordnung und der großen Anzahl an schwachen Reflexen wurden ausschließlich die Sr-Lagen anisotrop verfeinert und einige Auslenkungsparameter der chemisch äquivalenten leichteren Atome aneinander gekoppelt. Gemäß der Pauling-Regeln wurden alle  $(\text{N},\text{O})^{[3]}$ -Positionen ausschließlich mit N-Atomen besetzt und eine Mischbesetzung der verbleibenden  $(\text{N},\text{O})^{[2]}$ -Lagen gemäß der Elementaranalyse und zur Wahrung der Ladungsneutralität angenommen. Darüber hinaus wurden die Tetraederzentren mit (Si-Al)-Atomen entsprechend der experimentell bestimmten Zusammensetzung der Verbindung mischbesetzt, nachdem MAPLE-Rechnungen (siehe Kapitel 8.5) auf keine Ausordnung der Atome für diese Lagen hindeuteten und eine derartige Si/Al-Fehlordnung häufig bei Sialonen beobachtet wird. Diese tritt insbesondere bei Verbindungen auf, die bei hohen Temperaturen synthetisiert und anschließend abgeschreckt wurden. Die kristallographischen Daten sowie die Details dieser Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, die isotropen bzw. äquivalenten Auslenkungsparameter, die Besetzungsfaktoren der einzelnen Lagen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter der Sr-Lagen des Sialons  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) sind im Anhang (siehe Kapitel 17.2.1) angegeben.

**Tabelle 8-2. Kristallographische Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung für das Sialon Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0); Standardabweichung in Klammern.**

Summenformel	Sr <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>21</sub> N <sub>35</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1685,24
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 31)
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 23,614(5) <i>b</i> = 7,4869(15) <i>c</i> = 9,0586(18)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1601,5(6)
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3,495
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	9,292
F(000)	1620
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,16 x 0,10 x 0,03
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung $\lambda$ , Monochromator	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,71073 Å); Graphit
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	5,7 ≤ 2 $\theta$ ≤ 55,0
Gemessene Reflexe	12535
Symmetrieunabhängige Reflexe	3998
Absorptionskorrektur	semiempirisch <sup>[232]</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	142
GooF	0,847
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0672, <i>wR</i> 2 = 0,1509
Max. / min. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	2,378 / -1,997

## 8.5 Berechnung der Gitterenergie (MAPLE)

Um die Hypothese einer möglichen Ausordnung der Si- und Al-Atome im Sialon Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0) zu untersuchen, wurden die Madelunganteile dieser Atomlagen an der Gitterenergie (MAPLE)<sup>[214,215]</sup> bei einer Ausordnung bzw. Mischbesetzung der Atome berechnet. Rein rechnerisch würde eine Ausordnung dieser Atome fast die richtige Zusammensetzung ergeben, wenn angenommen wird, dass die kantenverknüpften Tetraeder ausschließlich Al-Atome enthalten und alle anderen Tetraederzentren mit Si-Atomen besetzt sind.

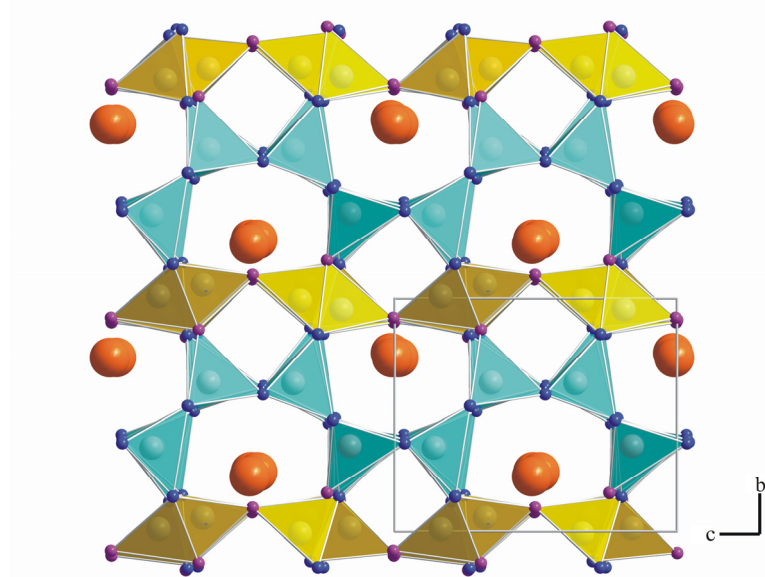
Die berechneten Gesamt-MAPLE-Werte für das vollständig fehlgeordnete Strukturmodell und für verschiedene geordnete Varianten sind nahezu gleich. Alle berechneten Werte ( $\approx 4,451 \cdot 10^5$  kJ·mol<sup>-1</sup>) für Sr<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>21</sub>N<sub>35</sub>O<sub>2</sub> stimmen hervorragend mit dem Vergleichswert ( $4,454 \cdot 10^5$  kJ·mol<sup>-1</sup>) überein. Letzterer setzt sich aus den Gesamt-MAPLE-Werten von 5 SrSiN<sub>2</sub>, 5 AlN, 5 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub> zusammen. Die Übereinstimmung der partiellen

MAPLE-Werte mit den charakteristischen Bereichen für diese Atomsorten ist für eine gleichmäßige Verteilung der Si- und Al-Atome auf alle Tetraederzentren etwas besser. Den Berechnungen zufolge wird also keine Ausordnung dieser Atome bevorzugt. Im Anhang (siehe Kapitel 17.2.3) befindet sich eine Aufstellung der partiellen MAPLE-Werte für die einzelnen Strukturmodelle.

## 8.6 Strukturbeschreibung

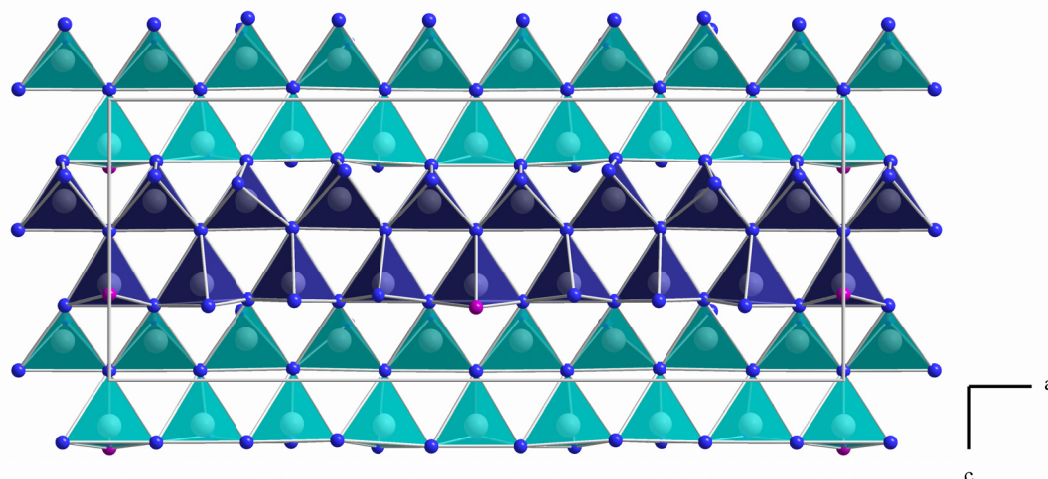
### 8.6.1 Idealisiertes Strukturmodell der Gesamtstruktur

Das idealisierte Strukturmodell von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) ist in Abbildung 8-8 dargestellt. Dabei wurden lediglich die überwiegend besetzten Positionen der fehlgeordneten Schicht eingezeichnet und die weniger besetzten Splitpositionen vernachlässigt.



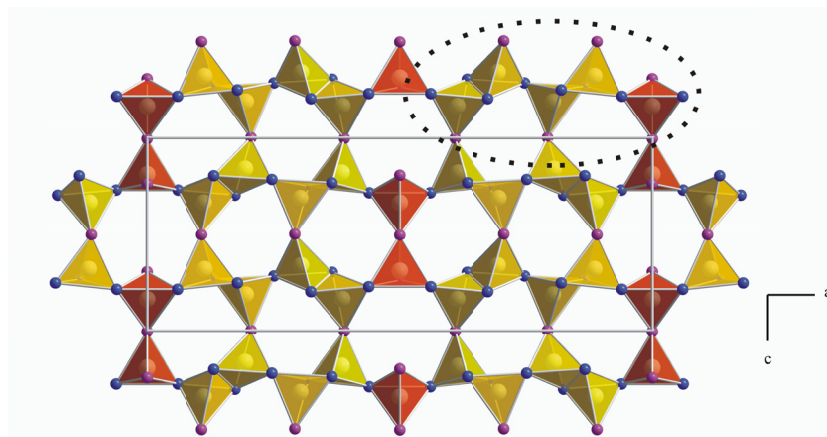
**Abbildung 8-8.** Idealisiertes Strukturmodell von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) mit Blickrichtung entlang [100]. Die türkisfarbenen Tetraeder bilden die hochkondensierte Dreierlingschicht, die gelb eingefärbten gehören zur fehlgeordneten Sechserlingschicht. (Sr: orange, (Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).

Die hochkondensierte geordnete Dreierlingschicht (siehe Abbildung 8-9) stellt pro Elementarzelle näherungsweise die achtfache Wiederholung des entsprechenden Ausschnitts der gemittelten Struktur dar. Die Tetraederspitzen, die nicht innerhalb dieser Schicht verknüpft sind, weisen allerdings eine leichte Abweichung gemäß der Periodizität des zweiten Schichttyps sowie der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen auf.



**Abbildung 8-9.** Hochkondensierte Dreierriingschicht von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ). Zur Verdeutlichung der up-down-Folge der Tetraeder sind die nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau, die nach unten zeigenden Tetraeder türkis eingefärbt. ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).

Dieser weitere Schichttyp weist einen geringen Ordnungsgrad auf und wird aus Sechseringen aufgebaut. Jene resultieren aus Tetraederketten entlang  $[100]$  (siehe Abbildung 8-10), die entlang  $[001]$  über gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind. Die Tetraeder innerhalb dieser Ketten sind sowohl ecken- als auch kantenverknüpft. Die Verknüpfung folgt dem Schema (Kante-Ecke-Kante-Ecke-Ecke) $_n$ .

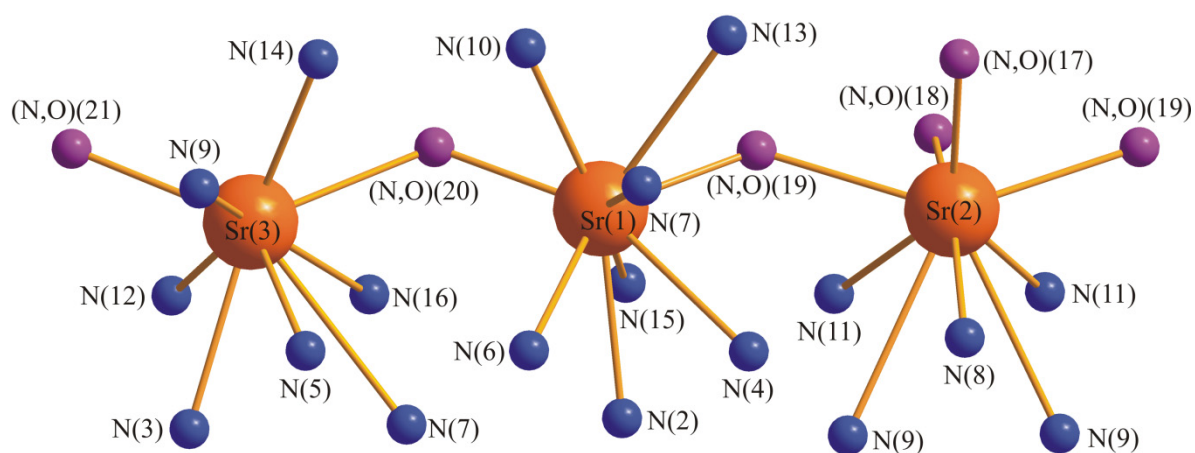


**Abbildung 8-10.** Fehlgeordnete Sechserriingschicht von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ). Die ausschließlich eckenverknüpften Tetraeder sind orange eingefärbt, die kantenverknüpften Tetraeder gelb. Die eingezeichnete Ellipse verdeutlicht das Verknüpfungsschema (Kante-Ecke-Kante-Ecke-Ecke) $_n$  der Tetraeder innerhalb dieser Schicht. ((Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).

Alle Bindungslängen (Si,Al)-(N,O) (1,644(14) – 1,822(13) Å) liegen innerhalb des charakteristischen Bereichs für Nitridosilicate. Tendenziell sind aber die Bindungen zu N-Atomen, die zur Kantenverknüpfung beitragen, länger als die anderen Abstände. Dieser Effekt ist aber nicht stark ausgeprägt. Die Tetraederwinkel N-(Si,Al)-(N,O) reichen von 88,6(7) bis 93,4(7)°, wenn zwei kantenverknüpfende N-Atome beteiligt sind und von



100,5(7) bis 118,4(9)° für ausschließlich eckenverknüpfte Tetraeder. Die Abstände zwischen den Zentralatomen der Tetraeder in der Sechseringsschicht entsprechen eindeutig den erwarteten Werten für ecken- und kantenverknüpfte Tetraeder. Innerhalb der kantenverknüpften Tetraederpaare betragen die Abstände (Si,Al)-(Si,Al) 2,448(8) und 2,500(8) Å. Diese Werte liegen näher an den literaturbekannten Angaben für die Abstände Si-Si als an den vergleichbaren Abständen Al-Al (z.B. BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:<sup>[150]</sup> 2,506(1) Å; Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>:<sup>[149]</sup> 2,556(7) Å; Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[262,283]</sup> 2,50(2) Å (Si-Si), 2,708(2) Å (Al-Al); α-Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub>:<sup>[285]</sup> 2,790(4) Å; Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>6</sub>:<sup>[286]</sup> 2,691(1) Å). Diese Werte widersprechen somit der Annahme, dass die Al-Atome vorwiegend die Zentren der kantenverknüpften Tetraeder besetzen.



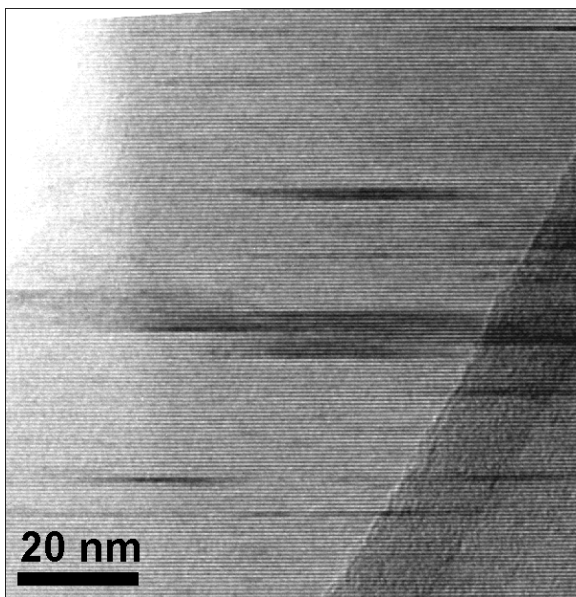
**Abbildung 8-11. Koordination der Sr<sup>2+</sup>-Ionen in Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+*x*</sub>Si<sub>21-*x*</sub>N<sub>35-*x*</sub>O<sub>2+*x*</sub> (*x* ≈ 0). (Sr: orange, N: blau, (N,O): violett).**

Die Gerüststruktur von Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+*x*</sub>Si<sub>21-*x*</sub>N<sub>35-*x*</sub>O<sub>2+*x*</sub> (*x* ≈ 0) beinhaltet drei kristallographisch unabhängige Sr<sup>2+</sup>-Lagen (siehe Abbildung 8-11), die jeweils von neun Leichtatomen umgeben werden. Zur Bestimmung der jeweiligen Koordinationssphären wurden ECON-Rechnungen<sup>[255]</sup> durchgeführt und der Anteil des jeweiligen Leichtatoms zur Gitterenergie von Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+*x*</sub>Si<sub>21-*x*</sub>N<sub>35-*x*</sub>O<sub>2+*x*</sub> (*x* ≈ 0) bestimmt. Zur Koordinationssphäre wurden dabei lediglich Leichtatome mit einem signifikanten Anteil zur Gitterenergie des Oxonitridoalumosilicates gezählt. Die entsprechenden Bindungslängen Sr-(N,O) liegen im Bereich von 2,458(10) bis 3,446(12) Å, wobei die Abstände zu N<sup>[3]</sup>-Atomen generell etwas länger sind als die Abstände zu (N,O)<sup>[2]</sup>-Atomen. Einige Abstände Sr-(N,O) sind zwar etwas kürzer als die kleinste Summe der Ionenradien (Sr-O: 2,67 Å, Sr-N: 2,77 Å),<sup>[256]</sup> aber in etwa im gleichen Bereich wie die vergleichbaren Abstände in Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (2,542(9) – 2,959(4) Å),<sup>[44]</sup> SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (2,504(6) – 3,182(6) Å)<sup>[212]</sup> und Sr<sub>10</sub>Sm<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N<sub>54</sub> (2,446(7) – 3,322(10) Å).<sup>[219]</sup> Pro Elementarzelle vermitteln zehn Sr-Atome die Verknüpfung von zehn Sechseringen und zweiunddreißig Dreieringen.



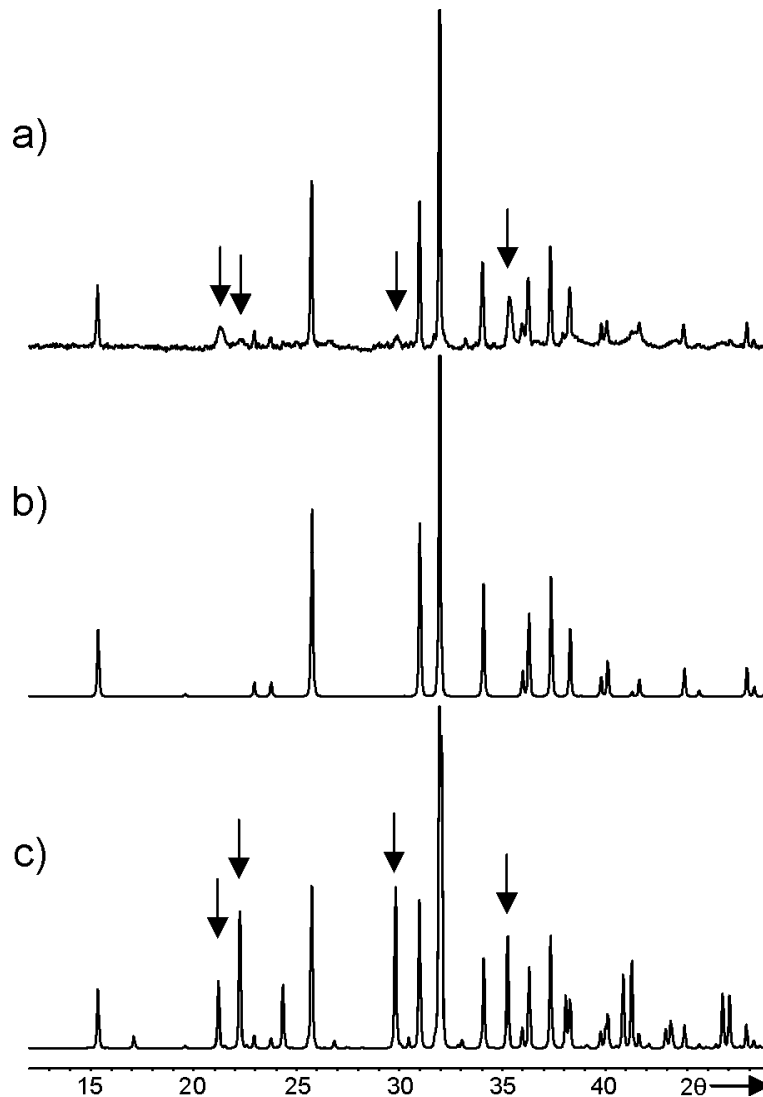
### 8.6.2 Realstruktureffekte

Das oben beschriebene idealisierte Strukturmodell (siehe Kapitel 8.6.1) ist repräsentativ für die Realstruktur. Allerdings konnten vor allem bei der Elektronenmikroskopie weitere Realstruktureffekte beobachtet werden. Die auf der Basis des idealisierten Strukturmodells simulierten HRTEM-Abbildungen stimmen in vielen Fällen gut mit den experimentellen Aufnahmen der annähernd geordneten Kristallite überein. Dennoch können lokale Strukturvariationen nicht ausgeschlossen werden, da der Beitrag der Leichtatome und der partiell besetzten (Si,Al)-Positionen nur geringen Einfluss auf diese Aufnahmen hat.



**Abbildung 8-12.** Die HRTEM-Aufnahme eines fehlgeordneten Kristalls von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) (Zonenachse [013]) zeigt die Domänenstruktur. Die Größe dieser scheibenförmigen Domänen ist allerdings auch in der Schichtebene begrenzt.

Die diffuse Streuung wird hauptsächlich durch Stapelfehlordnung verursacht, wie die alternativen Schichtpositionen zeigen, die durch die nur gering besetzten Splitpositionen angedeutet werden. HRTEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 8-12) belegen, dass die geordneten Domänen zwar schichtartig aufgebaut sind, die Ordnung innerhalb einer Schicht aber nicht perfekt ist. Somit existieren also nicht nur Fehler in der Stapelung der Schichten, sondern es treten auch Variationen innerhalb der Sechseringschichten auf. Diese werden vermutlich durch andere lokale Abfolgen der Ecken- und Kantenverknüpfung der Tetraeder verursacht. Darüber hinaus ergaben einige Kristallite andere Beugungsbilder, die auf inkommensurable Verwachsungen und andere Veränderungen mit schwachen Reflexen hindeuten (siehe Abbildung 8-5). Allerdings konnten bei allen Beugungsaufnahmen die scharfen Reflexe der gemittelten Struktur mit  $a_{\text{scharf}} = 2,954 \text{ \AA}$  beobachtet werden. Dies wird ferner durch die Röntgenpulverbeugungsaufnahmen bestätigt, die den besten Überblick über die gesamte Probe ermöglichen.



**Abbildung 8-13. Röntgenpulverdiffraktogramme für  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ): a: experimentelles Diffraktogramm; b: berechnetes Diffraktogramm auf Basis der gemittelten Struktur; c: berechnetes Diffraktogramm auf Basis des idealisierten Gesamtstrukturmodells. Die Reflexe, die nicht der gemittelten Struktur entsprechen (Pfeile), sind bedeutend schwächer und verbreitert.**

Die in Abbildung 8-13 dargestellten Diffraktogramme verdeutlichen, dass nahezu alle starken Reflexe verhältnismäßig scharfbandig sind und der gemittelten Struktur entsprechen. Alle weiteren Beugungsmaxima treten an Positionen auf, die konsistent zu den zusätzlichen Reflexen in den für das idealisierte Strukturmodell berechneten Aufnahmen sind. Diese sind allerdings verbreitert und weisen eine deutlich geringere Intensität auf, als für die Idealstruktur berechnet wurde.

Das bedeutet, dass das idealisierte Strukturmodell eine von vielen möglichen Ordnungsvarianten der Struktur darstellt. Das Modell ist allerdings lediglich zum Teil für die gesamte Probe repräsentativ. Es handelt sich dabei aber um ein realistisches Strukturmodell für die reale Struktur, da für alle Kristalle einschließlich der fehlgeordneten oder modulierten Phasen die mittlere Struktur gleich ist.

## 8.7 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchung der Nahordnung der Si-Atome in Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0) wurde ein <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei wählte man als Wiederholzeit 64 s und als Rotationsfrequenz 9 kHz. Die 90°-Impulslänge betrug 4 μs. Der verwendete ZrO<sub>2</sub>-Rotor wies einen Durchmesser von 4 mm auf.

Aufgrund der oben beschriebenen Fehlordnung ist dieses Spektrum nicht sehr charakteristisch und enthält kaum Aussagen über die Nahordnung der Si<sup>4+</sup>-Ionen im Silicatgerüst dieser Verbindung. Wie es für eine fehlgeordnete Verbindung mit vielen unterschiedlichen Si-Positionen zu erwarten ist, zeigt das Spektrum (siehe Abbildung 8-14) eine Vielzahl an überlappenden Signalen im Bereich von -35 bis -75 ppm, wobei ein breites Maximum bei -48,6 ppm und ein zweites mit etwas weniger Intensität bei -61,4 ppm beobachtet werden konnte.

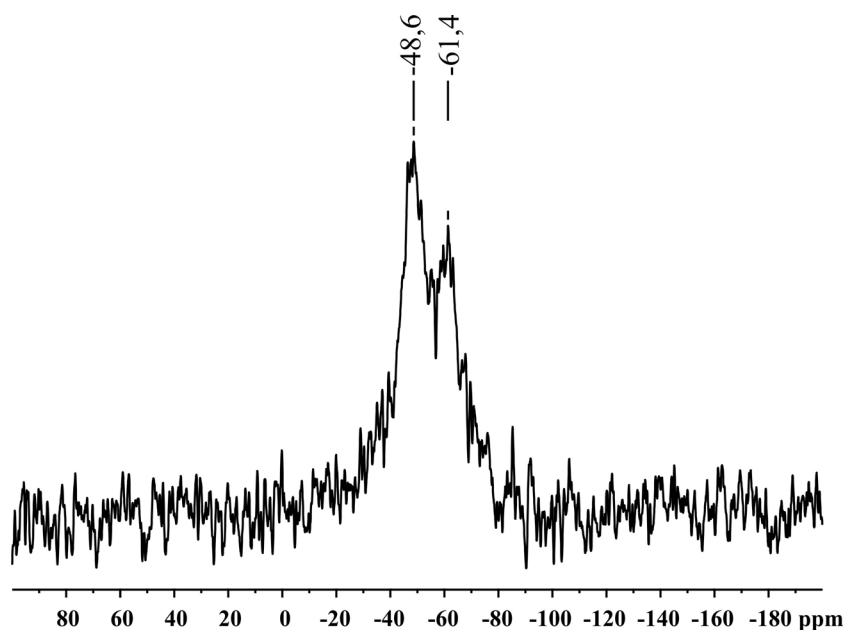


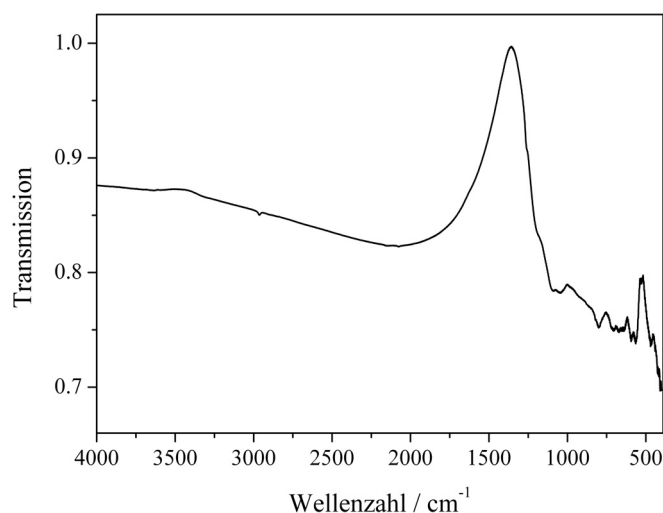
Abbildung 8-14. <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum der Verbindung Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0).

Diese Signale können vermutlich SiN<sub>4</sub>- und SiON<sub>3</sub>-Tetraedern zugeordnet werden, da vergleichbare Werte für diese Arten von Tetraedern für andere Sr-Nitridosilicate oder –Sialone detektiert werden konnten (z.B. -52 ppm für SiN<sub>4</sub>-Tetraeder in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>, -59,3 ppm für SiON<sub>3</sub>-Tetraeder in SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>).<sup>[193,212,287]</sup>

## 8.8 IR-Spektroskopie

Wie das <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum (siehe Kapitel 8.7) ist auch das IR-Spektrum des Oxonitridoalumosilicates Sr<sub>5</sub>Al<sub>5+x</sub>Si<sub>21-x</sub>N<sub>35-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 0) nicht sehr aussagekräftig. So zeigt

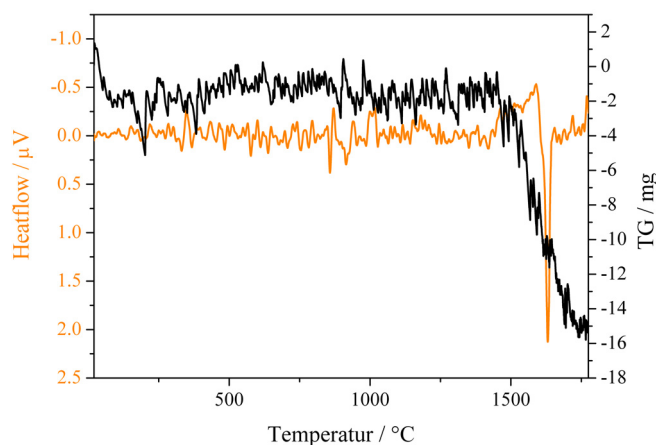
das FTIR-Spektrum (siehe Abbildung 8-15) lediglich einige Gitterschwingungen im Bereich von 600 bis 800  $\text{cm}^{-1}$ . Da eine Interpretation bzw. Zuordnung dieser Banden nicht möglich ist, können anhand dieses Spektrums keine neuen Informationen über den strukturellen Aufbau der Verbindung gewonnen werden.



**Abbildung 8-15. IR-Spektrum des Sialons  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ).**

## 8.9 Thermische Stabilität

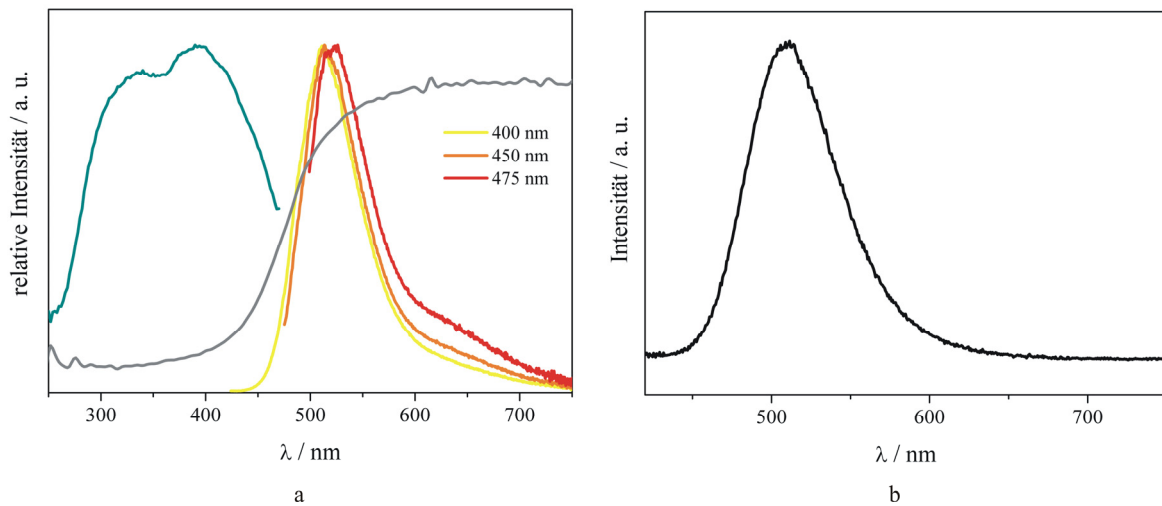
Die thermische Stabilität von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) wurde mit Hilfe einer DTA-TG-Messung bestimmt (siehe Abbildung 8-16). Es zeigte sich, dass das Oxonitridosilicat unter He-Atmosphäre bis etwa 1500  $^{\circ}\text{C}$  stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur beginnt eine rasche Zersetzung der Verbindung unter Bildung von gasförmigen Produkten. Diese extreme Temperaturstabilität, die sogar ohne eine stabilisierende Stickstoffatmosphäre beobachtet werden konnte, liegt in etwa im selben Bereich wie für andere Nitridosilicate (z.B.  $\text{Ba}_4\text{Sm}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ : 1410  $^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[177,268]</sup> Bei der Synthese von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ), die unter Stickstoffatmosphäre erfolgt ist, konnten sogar noch höhere Temperaturen eingesetzt werden.



**Abbildung 8-16. DTA-TG-Messung von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) (Heatflow orange, Gewichtsveränderung schwarz).**

## 8.10 Lumineszenz

Zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) wurde eine Probe der Verbindung mit plättchenförmigen Kristallen (siehe Abbildung 8-3) routinemäßig nach der Synthesevorschrift für die Darstellung von Bulkproben (siehe Kapitel 8.2) dargestellt. Dabei wurde partiell  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Eu}^{2+}$  (2 %) substituiert. Als Dotierungsmittel wurde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  eingesetzt. Die dabei erhaltene dotierte Verbindung weist an Tageslicht aufgrund einer Kombination aus einer Emissionsbande im grünen Spektralbereich mit schmalem Stokes-Shift und einer starken Absorptionsbande im blauen Bereich eine gelbgrüne Färbung auf. Diese Absorption ist charakteristisch für die  $4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ )  $\rightarrow$   $4f^65d$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{2+}$ .



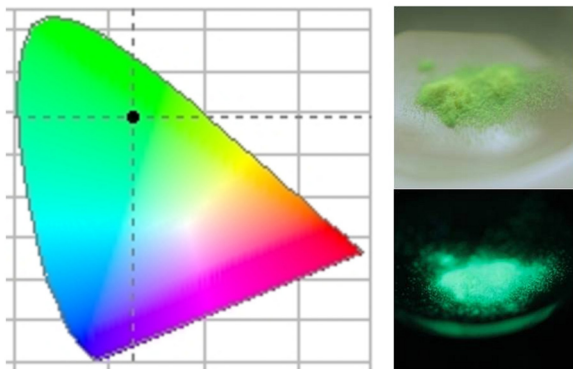
**Abbildung 8-17. a: Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren der Bulkprobe des Oxonitridoalumosilicates  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ). Für die Aufnahme der Emissionsspektren wurden verschiedene Anregungswellenlängen zwischen 400 und 475 nm gewählt. b: Emissionsspektrum eines Einkristalls der Verbindung  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ).**

In Abbildung 8-17a sind die Photolumineszenzspektren der Bulkprobe des Sialons  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) dargestellt. Sowohl das Anregungs- ( $\lambda_{\text{mon}} = 510 \text{ nm}$ ) als auch das Reflexionsspektrum der Verbindung zeigen, dass dieses Material effizient im Bereich von UV-Strahlung bis hin zu sichtbarem blauen Licht angeregt werden kann. Bei einer Variation der Anregungswellenlänge zwischen 400 und 475 nm wurde eine zusätzliche schwache Emissionsbande im roten Spektralbereich ( $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ nm}$ ) beobachtet. Höchstwahrscheinlich liegt die Ursache hierfür in einer geringfügigen Verunreinigung der Probe mit dem rot emittierenden Sialon  $\text{Sr}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[81]</sup> oder dem Nitridoalumosilicat  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[81,125,126]</sup>.

Diese Annahme wird durch Messungen an einem Einkristall gestützt, der aus der Bulkprobe ausgewählt und dessen Lumineszenzeigenschaften mit Hilfe eines Lumineszenzmikroskops analysiert wurden. Abbildung 8-17b zeigt das Photolumineszenzemissionsspektrum des Kristalls bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm. Das Maximum der Emissionsbande liegt bei 510 nm und weist eine Halbwertsbreite (FWHM) von 69 nm ( $2629 \text{ cm}^{-1}$ ) auf.

Die spektrale Gestalt dieser Bande kann mit Hilfe einer Gaußkurve angepasst werden. Die dabei verwendete Pekarian-Komponente ist charakteristisch für eine Emission eines einzigen Lumineszenzzentrums mit geringem Stokes-Shift.<sup>[35]</sup>

Die verhältnismäßig schmale Emissionsbande von  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) im grünen Spektralbereich kann durch die große Ähnlichkeit der Koordination der drei kristallographisch unabhängigen  $\text{Sr}^{2+}$ -Lagen erklärt werden. Eine vergleichbare gelb-grüne  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission konnte z.B. für  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  beobachtet werden ( $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ , FWHM = 72 nm).<sup>[79]</sup>



**Abbildung 8-18.** Farbpunkt der grünen Emission von  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) im CIE-Farbdiagramm sowie Abbildung der Probe unter Tageslicht (oben) und UV-Licht (unten).

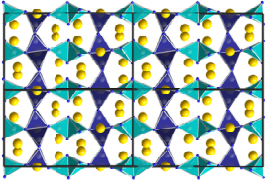
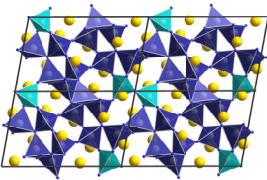
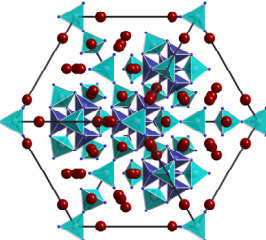
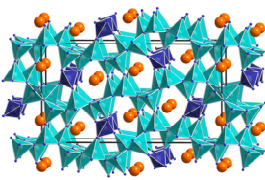
Die Chromatizität einer rein grünen Emission (CIE Farbkoordinaten  $x = 0,210$ ;  $y = 0,539$ ) (siehe Abbildung 8-18) macht  $\text{Sr}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) zu einem attraktiven Phosphor in Kombination mit einer blauen UV- bis blau-emittierenden AlInGaN-LED. Die aus dieser Kombination resultierende LED könnte z.B. in der Signalgebung Anwendung finden.

## 9 Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> – ein Nitridoalumosilicat mit kantenverknüpften Tetraedern

### 9.1 Die Substanzklasse der Nitridoalumosilicate

Im Vergleich zu den Substanzklassen der (Oxo)nitridosilicate und Oxonitridoalumosilicate, die bereits seit einiger Zeit aufgrund ihrer außergewöhnlichen Materialeigenschaften auch industriell Anwendung finden, ist das Wissen über die Nitridoalumosilicate noch relativ begrenzt. Die Anzahl an Verbindungen, die in diesem System synthetisiert und charakterisiert werden konnten, ist gering. Es handelt sich zum einen um Verbindungen mit aufgefüllter  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Struktur (Ca<sub>0,27</sub>La<sub>0,03</sub>Si<sub>11,38</sub>Al<sub>0,62</sub>N<sub>16</sub>,<sup>[288]</sup> Ca<sub>1,83</sub>Si<sub>8,34</sub>Al<sub>3,66</sub>N<sub>16</sub>)<sup>[289]</sup> und Nitridoalumosilicate, deren Kristallstruktur vom Wurtzit-Strukturtyp abgeleitet werden kann (Be<sub>1-x</sub>Si<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>N<sub>2</sub> (0 < x < 1),<sup>[290]</sup> MSiAlN<sub>3</sub> (M = Be, Mg, Mn, Ca, Sr),<sup>[108,262,291]</sup> Li<sub>x</sub>Al<sub>12-3x</sub>Si<sub>2x</sub>N<sub>12</sub> (1 ≤ x ≤ 3)).<sup>[292]</sup> Zum anderen sind aus der Literatur die vier Nitridoalumosilicate Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>8</sub>,<sup>[262,283]</sup> Ca<sub>4</sub>SiAl<sub>3</sub>N<sub>7</sub>,<sup>[262,283]</sup> La<sub>17</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>33</sub><sup>[198]</sup> und SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub><sup>[125,126]</sup> bekannt, die eigene Strukturtypen aufweisen. Tabelle 9-1 zeigt eine Übersicht über die kristallographischen Daten dieser Verbindungen.

**Tabelle 9-1. Übersicht über die strukturell aufgeklärten Nitridoalumosilicate mit eigenem Strukturtyp; Standardabweichungen in Klammern. Zur Verdeutlichung der SiN<sub>4</sub>- und AlN<sub>4</sub>-Tetraeder sind diese türkis bzw. dunkelblau eingefärbt.**

Ca <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>8</sub> <sup>[262,283]</sup>	Ca <sub>4</sub> SiAl <sub>3</sub> N <sub>7</sub> <sup>[262,283]</sup>	La <sub>17</sub> Si <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> N <sub>33</sub> <sup>[198]</sup>	SrAlSi <sub>4</sub> N <sub>7</sub> <sup>[125]</sup>
<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>F</i> $\bar{4}3m$	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> = 9,255(2) Å	<i>a</i> = 5,857(4) Å	<i>a</i> = 15,4279(6) Å	<i>a</i> = 11,742(2) Å
<i>b</i> = 6,140(1) Å	<i>b</i> = 8,159(6) Å		<i>b</i> = 21,391(4) Å
<i>c</i> = 15,578(3) Å	<i>c</i> = 13,05(1) Å		<i>c</i> = 4,966(1) Å
	<i>α</i> = 77,97(2)°		
	<i>β</i> = 77,07(2)°		
	<i>γ</i> = 82,18(2)°		
N <sup>[1]</sup> , N <sup>[2]</sup> , N <sup>[3]</sup>	N <sup>[1]</sup> , N <sup>[2]</sup> , N <sup>[3]</sup>	N <sup>[1]</sup> , N <sup>[2]</sup> , N <sup>[4]</sup>	N <sup>[2]</sup> , N <sup>[3]</sup>
			

Analog zu den Nitridosilicaten wurde auch bei den Nitridoalumosilicaten, die gemäß ihrer Zusammensetzung eine Zwischenstufe zwischen den Nitridosilicaten und –aluminaten darstellen, neben dreifach und vierfach verbrückenden Stickstoffatomen auch die Kantenverknüpfung der (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraeder beobachtet.

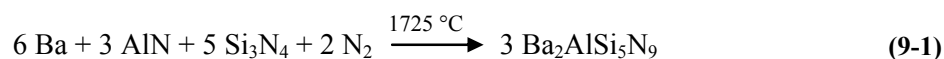
Alle bislang charakterisierten Nitridoalumosilicate weisen durch die Möglichkeit des potentiellen Einbaus von O-Atomen eine gewisse Phasenbreite auf. Detailliert wurde diese Substitution der N-Atome von *Ottinger* und *Nesper* an den beiden Verbindungen Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>8</sub>,<sup>[262,283]</sup> Ca<sub>4</sub>SiAl<sub>3</sub>N<sub>7</sub>,<sup>[262,283]</sup> untersucht, wobei für unterschiedliche Kristalle verschiedene O-Anteile detektiert werden konnten. Als mögliche Ursache für diese Varianz der Messergebnisse wurde dabei die Cokristallisation eines weiteren (Oxo)nitridosilicates oder einer amorphen, glasartigen Verbindung diskutiert.<sup>[283]</sup> Vor allem kann der Sauerstoffgehalt aber auch durch einen ladungsneutralen Austausch von SiN durch AlO erklärt werden. Durch eine gezielte Substitution gelangt man so zur Verbindungsklasse der Sialone.

Die Substanzklasse der Nitridoalumosilicate ist aber nicht nur aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt interessant, sondern die Verbindungen weisen zum Teil auch vielversprechende Eigenschaften auf, wobei eine gewisse Ähnlichkeit zu den Nitridosilicaten besteht. In diesem Zusammenhang wurden u.a. die Verbindungen CaSiAlN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> und SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> im Hinblick auf ihre Lumineszenzeigenschaften detailliert untersucht. Aufgrund der erfolgversprechenden Eigenschaften gelten die beiden Materialien, die im roten bzw. im orange-roten Spektralbereich emittieren, als wichtige potentielle Phosphore für weiße (pc)LEDs.<sup>[31,68-70,72,109,111,112,114-126,293]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Verbindung Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub><sup>[294]</sup> das erste Ba-Nitridoalumosilicat dargestellt. Die Charakterisierung dieses Materials erfolgte in Zusammenarbeit mit *Hecht*.

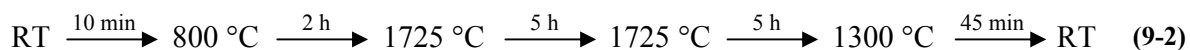
## 9.2 Synthese und Elementaranalyse

Die Synthese von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> (siehe Gleichung (9-1)) erfolgte unter reiner Stickstoffatmosphäre im Hochfrequenzofen ausgehend von 1,0 mmol (41,5 mg) AlN, 0,7 mmol (95,3 mg) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (kristallin, Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) und 0,8 mmol (113,4 mg) Ba in Form von kleinen Stückchen.



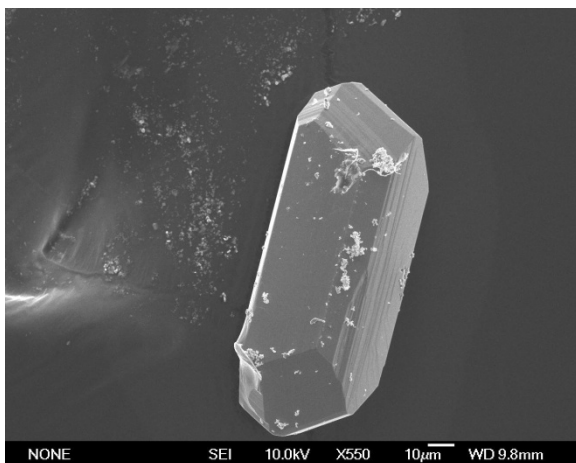


Für die Eu<sup>2+</sup>-dotierten Proben wurden 2 At% des Ba-Anteils durch Eu-Metall in Form von kleinen Stückchen ersetzt. Die Edukte vermengte man zunächst in einem Achatmörser unter reiner Argonatmosphäre in einer Glovebox und überführte anschließend das Gemenge in einen Wolframtiegel. Im Gegensatz zum Temperaturprogramm (siehe Gleichung (8-2)) wurde die Einwaage nicht im Hinblick auf die Ausbeute oder Reinheit der Proben optimiert.



Bei der Umsetzung erhielt man Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> in Form von farblosen, wasser- und luftbeständigen Kristallen sowie einige mikrokristalline Nebenprodukte, wie z.B. Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub><sup>[44]</sup> oder BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>.<sup>[150]</sup> Diese Verunreinigungen konnten durch Flotation mit Isopropanol entfernt werden.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden EDX-Messungen an ausgewählten Kristallen (siehe Abbildung 9-1) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen innerhalb der für die Messmethode typischen Fehlerbereiche gut mit dem Strukturmodell überein (berechnet für Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> (in Gew%): Ba 48; Al 5; Si 25; N22; gefunden (in Gew%): Ba 48(6); Al 4,1(1); Si 22,8(6); N 26(6)).



**Abbildung 9-1. REM-Aufnahme eines charakteristisch geformten Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>-Kristalls.**

EELS-Messungen sollten die Abwesenheit von Sauerstoff bestätigen. Dabei wurden allerdings neben Stickstoff auch marginale Spuren an Sauerstoff detektiert, die aufgrund der geringen Mengen allerdings nicht quantifiziert werden konnten. Die Herkunft des Sauerstoffs kann zum einen durch einen möglichen Einbau von Sauerstoff in die Struktur als Folge verunreinigter Edukte erklärt werden. Zum anderen wäre eine Oberflächenkontamination der Kristalle mit Sauerstoff denkbar.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der EDX- und EELS-Messungen wurde eine kommerzielle Elementaranalyse (Doppelbestimmung, Fa. Pascher) durchgeführt. Hierfür wurde eine

mit  $\text{Eu}^{2+}$  (2 mol%) dotierte  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ -Probe verwendet. Die mit dieser Methode ermittelte chemische Zusammensetzung der Probe bestätigt innerhalb der typischen Fehlergrenzen das Strukturmodell (berechnet für  $\text{Ba}_{1,96}\text{AlSi}_5\text{N}_9\text{:Eu}_{0,04}$  (in Gew%): Ba 47,8; Al 4,7; Si 24,7; N 22,2; Eu 0,5; gefunden (in Gew%): Ba 47,6; Al 5,6; Si 24,3; N 20,6; O 0,7; Eu 0,5). Auch bei dieser Analyse liegt der Sauerstoffgehalt nahe an der Bestimmungsgrenze.<sup>[282,295]</sup> Generell kann man sagen, dass geringe Spuren an Sauerstoff bei Nitridoalumosilicaten nur schwer vollständig ausgeschlossen werden können (siehe Kapitel 9.1). Die Ladungsneutralität der Verbindungen kann bei einem Einbau von O-Atomen in die Struktur durch Variation des Si/Al-Verhältnisses problemlos erhalten werden.

## 9.3 Bestimmung der Kristallstruktur

### 9.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  waren charakteristisch partiell pseudomeroedrisch verzwillingt. Die Kristallstruktur wurde zunächst mit Direkten Methoden anhand der Daten einer Zwillingsdomäne gelöst. Für die anschließende Verfeinerung der Struktur wurden alle Reflexe der beiden Domänen verwendet. Dazu musste das Zwillingsgesetz (1 0 0, -0,5 -1 1, -1 0 -1) berücksichtigt werden. Die Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0,0314$  und  $wR2 = 0,0686$  (alle Daten). Die Auslenkungsparameter für Ba, Si, Al konnten dabei mit Ausnahme der Splitpositionen (Si,Al)(8a) und (Si,Al)(8b) anisotrop verfeinert werden. Da MAPLE-Berechnungen (siehe Kapitel 9.5) nicht auf eine Ausordnung der Si- und Al-Atome hindeuteten, wurden diese Positionen entsprechend der Elementaranalyse (siehe Kapitel 9.2) mischbesetzt. Bei der Verfeinerung der Kristallstruktur wurden neben den Ortsparametern auch die Auslenkungsparameter der (Si,Al)-Lagen mit Hilfe von Constraints gleichgesetzt. Darüber hinaus wurde festgelegt, dass die Besetzungsfaktoren der benachbarten Splitpositionen (Ba(6a), Ba(6b); (Si,Al)(8a), (Si,Al)(8b); N(18a), N(18b); N(25a), N(25b)) eine Summe von eins ergeben müssen. In Tabelle 9-2 sind die kristallographischen Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung zusammengefasst. Die Ortsparameter, die äquivalenten bzw. isotropen Auslenkungsparameter des Nitridoalumosilicates und die anisotropen Auslenkungsparameter der Ba-, Si- und Al-Atome sind im Anhang aufgeführt (siehe Kapitel 17.3.1).

**Tabelle 9-2. Kristallographische Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung für Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	Ba <sub>2</sub> AlSi <sub>5</sub> N <sub>9</sub>	
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	568,20	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 1)	
Gitterparameter / Å und °	<i>a</i> = 9,8600(10)	<i>α</i> = 90,37(2)
	<i>b</i> = 10,3200(10)	<i>β</i> = 118,43(2)
	<i>c</i> = 10,3460(10)	<i>γ</i> = 103,69(2)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	890,7(3)	
<i>Z</i>	4	
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> / g·cm <sup>-3</sup>	4,237	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	9,545	
F(000)	1032	
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,17 x 0,12 x 0,09	
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung <i>λ</i> , Monochromator	Mo-K <sub>α</sub> ( <i>λ</i> = 0,71073 Å), Graphit	
Temperatur / K	293(2)	
Messbereich / °	5,4 ≤ 2 <i>θ</i> ≤ 60,6	
Gemessene Reflexe	13615	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5066	
Beobachtete Reflexe	4651	
Absorptionskorrektur	numerisch (X-RED 32; <sup>[235]</sup> X-SHAPE <sup>[236,237]</sup> )	
Anzahl der verfeinerten Parameter	449	
GooF	0,984	
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0282, <i>wR</i> 2 = 0,0678	
alle Daten	<i>R</i> 1 = 0,0314, <i>wR</i> 2 = 0,0686	
Max. / min. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1,962 / -1,726	

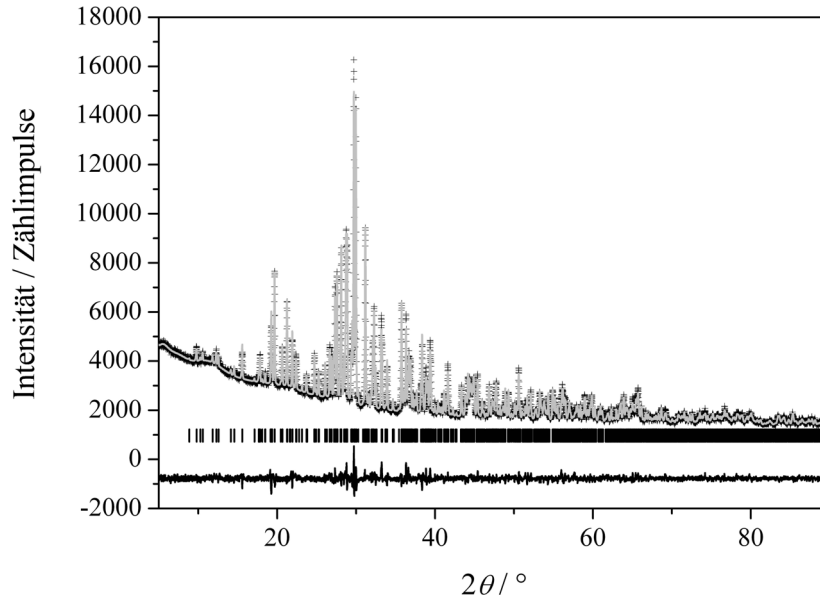
### 9.3.2 Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten

Zur Bestätigung des Strukturmodells der Einkristallstrukturanalyse sowie der Phasenreinheit der Probe wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten durchgeführt. Dazu wurde ein Pulverdiffraktogramm einer durch Flotation gereinigten Probe von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> an einem STOE STADI P-Diffraktometer (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung) in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Sowohl die Profilanpassung (LeBail Algorithmus) als auch die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem GSAS-Programmpaket<sup>[248]</sup> durchgeführt. Als Startmodell wurde das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse (siehe Kapitel 9.3.1) verwendet. Aufgrund der niedrigen Symmetrie der Struktur und der daraus resultierenden großen Anzahl an Atompositionen war eine freie Verfeinerung aller Parameter nicht möglich. Deshalb wurden die isotropen Auslenkungsparameter für alle Atome gleichgesetzt. Die Besetzungsfaktoren der (Si,Al)-Lagen wurden aus der Einkristall-

rechnung übernommen. Darüber hinaus wurden alle (Si,Al)-Bindungsabstände (einschließlich der Splitpositionen) sowie einige N-N-Abstände auf Werte ( $\pm 0,01$  Å) beschränkt, die auf der Einkristallstrukturanalyse basieren. Aufgrund dieser erforderlichen Randbedingungen wäre eine Diskussion der resultierenden Bindungslängen und –winkel wenig aussagekräftig. Im Allgemeinen stimmen diese Werte aber mit den Werten überein, die im Rahmen der Einkristallstrukturanalyse ermittelt wurden. Vor allem bestätigt die Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Röntgendaten eindeutig die Phasenreinheit der Probe. Neben den kristallographischen Daten sind die Details der Rietveld-Verfeinerung in Tabelle 9-3 zusammengefasst. Die Profilanpassung ist in Abbildung 9-2 dargestellt.

**Tabelle 9-3. Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten für  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ ; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	$\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1)		
Gitterparameter / Å und °	$a = 9,88129(10)$	$\alpha = 90,3507(7)$	
	$b = 10,32111(10)$	$\beta = 118,5685(6)$	
	$c = 10,36008(10)$	$\gamma = 103,6226(7)$	
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	893,063(15)		
$Z$	4		
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	4,226		
$F(000)$	1032		
Strahlung $\lambda$	Cu- $K_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 1,54056$ Å)		
Temperatur / K	293(2)		
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 90$		
Anzahl der Datenpunkte	8500		
Beobachtete Reflexe	1447		
Verfeinerte Parameter	265		
Anzahl der Restraints	108		
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 36 Parametern		
Profilfunktion	Pseudo-Voigt		
$R_p$ / $wR_p$	0,0237 / 0,0314		
$R_{\text{F}}^2$	0,0537		
GooF	1,59		
$\chi^2$	2,530		



**Abbildung 9-2.** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.

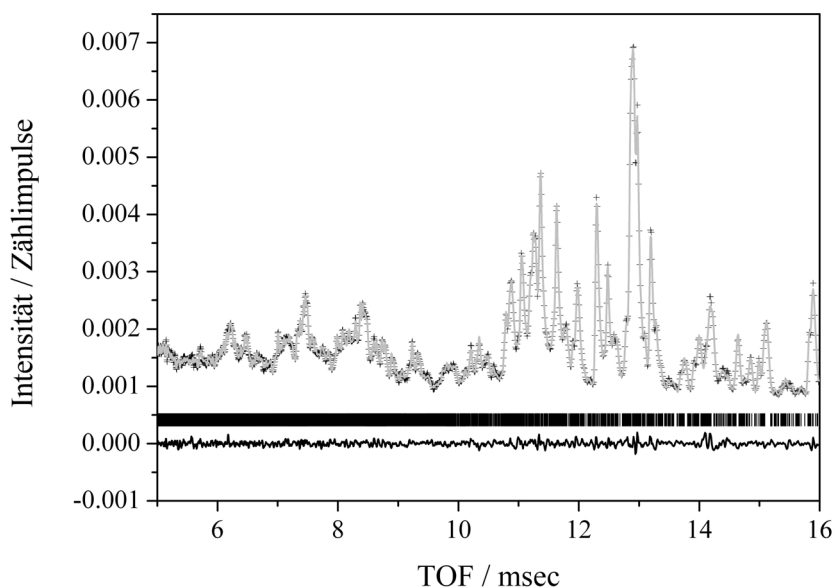
### 9.3.3 Rietveld-Verfeinerung mit Neutronenpulverdaten

Für das Neutronenbeugungsexperiment (GEM, ISIS, Rutherford Appleton Laboratory) wurde eine von *Hecht* synthetisierte Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>-Probe (100 mg) verwendet,<sup>[294,295]</sup> deren Phasenreinheit mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt worden war. Für die Profilanpassung (LeBail-Algorithmus) sowie die anschließende Rietveld-Verfeinerung mit GSAS<sup>[248]</sup> wurden die Daten der Rückstreubank bei  $2\theta = 154,4^\circ$  ausgewählt, die sich durch eine gute Auflösung auszeichnen und einen großen Winkelbereich abdecken. Obwohl eine stark ausgeprägte Überlagerung der Reflexe eine detaillierte Auswertung der Daten verhin- derte, konnte das Strukturmodell für Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> bestätigt werden. Das Startmodell der Rietveld-Verfeinerung basiert auf dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse. Wie bereits in Kapitel 9.3.2 diskutiert, ist aufgrund der niedrigen Symmetrie eine freie Verfeinerung der Atomkoordinaten auch bei der Auswertung der Neutronendaten nicht möglich. Deshalb wurden der Verfeinerung die Werte der meisten (Si,Al)-N-Bindungslängen aus der Ein- kristallstrukturanalyse zugrundegelegt (zulässige Abweichung  $\pm 0,01$  Å).

Aufgrund der ähnlichen Streuquerschnitte für Si- (4,149 barn)<sup>[296]</sup> und Al-Atome (3,449 barn)<sup>[296]</sup> und der oben erwähnten Reflexüberlappung war eine Unterscheidung die- ser beiden Atomsorten und damit eine Aussage über eine mögliche Ausordnung der Si<sup>4+</sup>- und der Al<sup>3+</sup>-Ionen in der Struktur auch mit Neutronenpulverdiffraktometrie nicht möglich.

Deshalb wurden bei der abschließenden Verfeinerung die Besetzungsfaktoren dieser Lagen in Analogie zur Verfeinerung mit Röntgendaten festgehalten.

Die Auswertung der Neutronendaten zeigte eine leichte Bevorzugung des Strukturmodells mit den Splitlagen gegenüber dem idealisierten Modell. Es wurden keine Hinweise auf eine vollbesetzte O-Lage gefunden. Die Verfeinerung bestätigte somit die Einkristallstrukturanalyse. Darüber hinaus wurden keine stickstoffreichen Nebenprodukte wie z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beobachtet, deren Reflexe bei Röntgenmessungen zum Teil durch das Untergrundrauschen verdeckt werden können (siehe Kapitel 10.4 und 10.5).



**Abbildung 9-3.** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Neutronenpulverdiffraktogramm von  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.

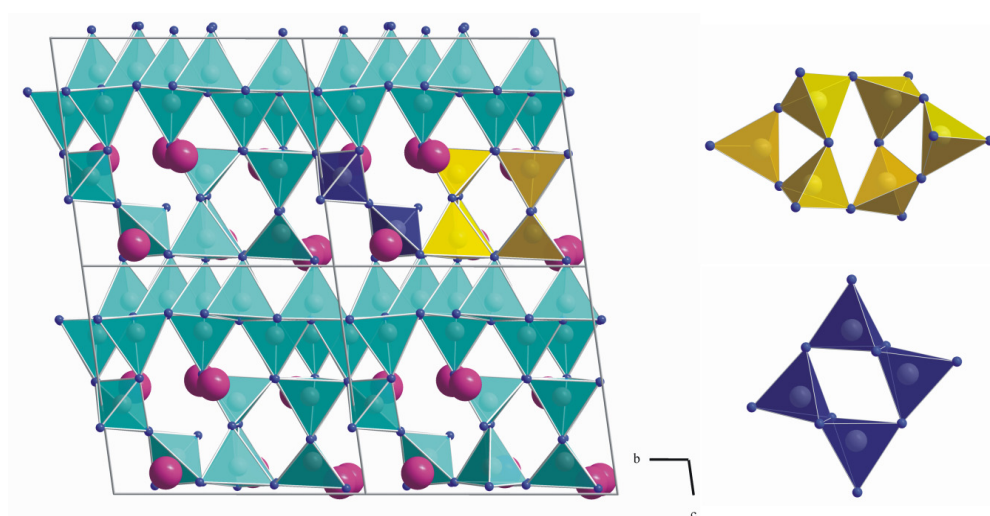
Abbildung 9-3 zeigt die Profilanpassung des Neutronenpulverdiffraktogramms. Tabelle 9-4 enthält eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten sowie die Details der Rietveld-Verfeinerung.

**Tabelle 9-4. Kristallographische Daten und Details der Rietveldverfeinerung mit Neutronenpulverdaten für Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Gitterparameter / Å und °	$a = 9,8680(5)$	$\alpha = 90,352(2)$
	$b = 10,3085(5)$	$\beta = 118,537(2)$
	$c = 10,3552(6)$	$\gamma = 103,618(2)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	890,66(10)	
Detektorposition (2 $\theta$ ) / °	154,4	
Beobachtete Reflexe	10862	
Verfeinerte Parameter	255	
Anzahl der Restraints	105	
Temperatur / K	293(2)	
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 20 Parametern	
Profilfunktion	W. I. F. David <sup>[297]</sup>	
$R_p$ / $wR_p$	0,0189 / 0,0232	
$R_{\text{F}^2}$	0,0228	
GooF	1,86	
$\chi^2$	3,447	

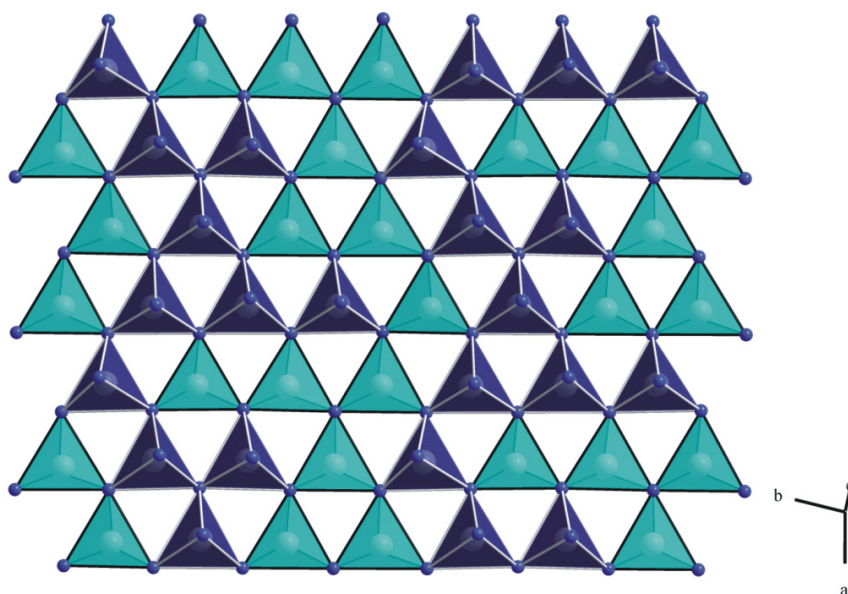
## 9.4 Kristallstrukturbeschreibung

Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> repräsentiert einen neuen Strukturtyp in der Gruppe der Gerüstsilicate. Die (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraeder sind dabei über gemeinsame N<sup>[2]</sup>- und N<sup>[3]</sup>-Atome verbunden. Abbildung 9-4 zeigt diese Gerüststruktur, die aus hochkondensierten Schichten und verbrückenden Vierer- und Dreieringen<sup>[145]</sup> aufgebaut ist, unter Vernachlässigung der Splitpositionen. Die (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraeder innerhalb der Schichten sind dabei ausschließlich über gemeinsame Ecken verknüpft.



**Abbildung 9-4. Struktur von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> mit Blickrichtung entlang [100]. Neben der Elementarzelle sind auch die (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraeder eingezeichnet. (Ba: pink, (Si,Al): grau, N: blau). Die hochkondensierten Schichten des Netzwerkes sind über Vierer- und Dreieringe (gelb hervorgehoben) verbrückt.**

Vergleichbare hochkondensierte Schichten sind sowohl in Schichtsilicaten wie z.B.  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ )<sup>[75,175,176,195]</sup> als auch als Bestandteil anderer Gerüststrukturen (z.B. in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ))<sup>[189,44]</sup> bekannt. Allerdings ist die up-down-Folge der Tetraeder innerhalb der Schichten der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  ungewöhnlich und konnte bislang noch nicht beobachtet werden.



**Abbildung 9-5. Hochkondensierte Silicatschicht der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  (Blickrichtung entlang  $[0,8 \ 0,2 \ 1,2]$ . Zur Verdeutlichung der up-down-Folge der Tetraeder sind die nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau dargestellt, die nach unten zeigenden Tetraeder türkis eingefärbt.**

Diese Silicatschichten sind untereinander einerseits über Dreier- und Viererringe verbunden, die ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut sind. Diese Ringe sind über zwei gemeinsame Ecken paarweise miteinander verknüpft, wodurch pro Paar ein zusätzlicher Viererring entsteht (siehe Abbildung 9-4). Andererseits werden die Schichten über Viererringe verknüpft, die aus zwei eckenverknüpften  $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{N}_6]$ -Doppeltetraedern aufgebaut sind. Letztere sind bereits von anderen Nitrido(alumo)silicaten (z.B.  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ ,<sup>[150]</sup>  $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ,<sup>[149]</sup>  $\text{MSiN}_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),<sup>[148]</sup>  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$ ,<sup>[262,283]</sup>  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ )<sup>[125]</sup> aus der Literatur bekannt.



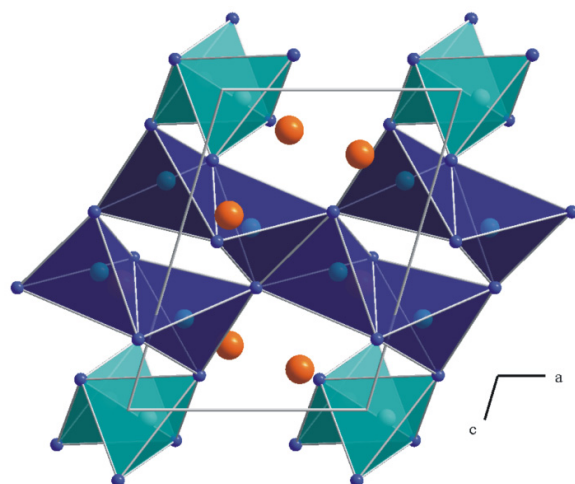


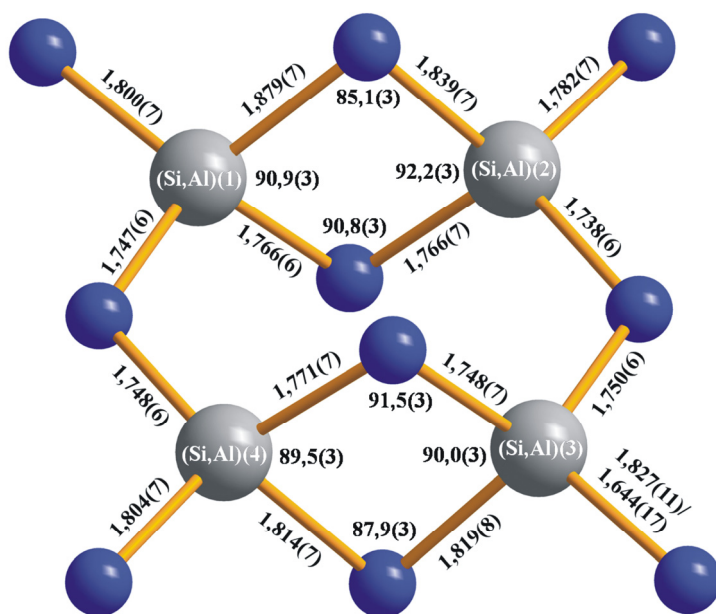
Abbildung 9-6. Struktur von  $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ <sup>[298]</sup> mit Blickrichtung entlang [010]. Zur Verdeutlichung der Stränge aus kantenverknüpften Viererringen sind diese dunkelblau, die verbrückenden  $\text{Ga}_2\text{N}_6$ <sup>12-</sup>-Einheiten türkis dargestellt.

Bei diesen Verbindungen konnte bislang aber keine Bildung von Viererringen aus zwei Paaren kantenverknüpfter Tetraeder beobachtet werden. Allerdings enthält die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ <sup>[298]</sup> (siehe Abbildung 9-6) eine Variante dieser Viererringe. Diese sind über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft, die zusammen mit weiteren  $\text{Ga}_2\text{N}_6$ <sup>12-</sup>-Einheiten eine Gerüststruktur aufbauen.

Die Bindungslängen (Si,Al)-N sind, wie erwartet, abhängig von der Koordination der N-Atome und der Verknüpfung der Tetraeder. In den eckenverknüpften Tetraedern liegen die Abstände (Si,Al)-N<sup>[2]</sup> (1,633(7) – 1,739(7) Å) im typischen Bereich für Si-N<sup>[2]</sup>-Bindungen bei Nitridosilicaten (BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:<sup>[150]</sup> 1,644(3) – 1,688(3) Å; Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[44]</sup> 1,665(8) – 1,726(8) Å; Ba<sub>2</sub>Nd<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub>:<sup>[174]</sup> 1,671(10) – 1,755(5) Å) und sind nur etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen (Si,Al)-N<sup>[2]</sup> in CaSiAlN<sub>3</sub> (1,797(1) Å).<sup>[262]</sup> Die Bindungslängen (Si,Al)-N<sup>[3]</sup> umfassen einen weiten Bereich (1,706(8) – 1,886(7) Å). Allerdings resultieren die längsten Bindungen wohl aus den nur unpräzise bestimmbar Splitpositionen (Si,Al)(8a) und (Si,Al)(8b) oder N<sup>[3]3-</sup>-Ionen, die gleichzeitig die hoch-kondensierten Schichten mit den Dreier- und kantenverknüpften Viererringen verknüpfen. Alle anderen Abstände (Si,Al)-N<sup>[3]</sup> liegen im üblichen Bereich für (Si,Al)-N<sup>[3]</sup>-Bindungen in Nitrido(alumo)silicaten (z.B. BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:<sup>[150]</sup> 1,692(3) – 1,798(2) Å, Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[44]</sup> 1,741(6) – 1,797(5) Å, CaSiAlN<sub>3</sub>:<sup>[262]</sup> 1,807(3) – 1,831(4) Å).

Die Bindungswinkel N-(Si,Al)-N liegen zwischen 90,1(6) und 128,7(6)°. Eine große Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109,5°) konnte nur für Winkel beobachtet werden, an denen Si- oder N-Splitpositionen beteiligt sind. Alle anderen Werte (101,9(3) – 117,1(4)°) liegen in der Nähe des idealen Winkels. Für die Winkel (Si,Al)-N<sup>[2]</sup>-(Si,Al) (105,4(5) – 130,1(5)°) und (Si,Al)-N<sup>[3]</sup>-(Si,Al) (86,5(7) – 131,4(4)°) konnten die extremsten Werte ebenfalls für Winkel beobachtet werden, an denen Splitpositionen beteiligt sind.

Vernachlässigt man diese, so liegen die Winkel  $\text{Si-N}^{[3]}-\text{Si}$  in der Verbindung  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  in etwa im gleichen Bereich ( $109,85(12) - 132,92(2)^\circ$ ),<sup>[150]</sup> und der berichtete Bereich für die Winkel  $\text{Si-N}^{[2]}-\text{Si}$  in  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  ist sogar größer ( $117,9(4) - 180^\circ$ ).<sup>[174]</sup> Der Winkel an  $\text{N}(22)^{[2]}$  ( $111,7(4)^\circ$ ) ist der kleinste im Netzwerk von  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ , wenn die Splitpositionen nicht berücksichtigt werden. Für den Winkel  $\text{Si-N}^{[2]}-\text{Si}$  in  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  ( $112,2(5)^\circ$ ),  $\text{Pr}$  ( $111,8(2)^\circ$ ),  $\text{Nd}$  ( $111,6(4)^\circ$ ))<sup>[216]</sup> konnte in etwa der gleiche Wert beobachtet werden. In der bisherigen Diskussion der Bindungsabstände und -winkel wurden die kantenverknüpften Tetraeder nicht beachtet.



**Abbildung 9-7.** Bindungsabstände und -winkel (in Å bzw. °) innerhalb der kantenverknüpften Vierer-ringe. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Die Bindungslängen (Si,Al)-N liegen innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder (siehe Abbildung 9-7) zwischen 1,644(17) und 1,879(7) Å. Vergleichbare Abstände wurden in den  $[(\text{Si,Al})_2\text{N}_6]$ -Baueinheiten der Verbindungen  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  (1,644(3) – 1,774(3) Å),<sup>[150]</sup>  $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  (1,74(2) – 1,84(2) Å),<sup>[149]</sup> und  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$  ( $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$  1,725(1) – 1,860(1) Å,  $[\text{Al}_2\text{N}_6]^{12-}$  1,833(1) – 1,952(1) Å)<sup>[262,283]</sup> beobachtet. Der Abstand zwischen den Zentren der kantenverknüpften Tetraeder beträgt 2,515(4) bzw. 2,521(4) Å. Dieser deutet auf eine Mischbesetzung der (Si,Al)-Lagen hin, da bei einer Besetzung dieser Positionen mit Al-Atomen größere Abstände zu erwarten wären ( $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ :<sup>[150]</sup> 2,506(1) Å;  $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ :<sup>[149]</sup> 2,556(7) Å;  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$ :<sup>[262,283]</sup> 2,50(2) Å (Si-Si) und 2,708(2) Å (Al-Al)). Die Winkel (Si,Al)-N-(Si,Al) ( $85,1(3) - 91,5(3)^\circ$ ) und N-(Si,Al)-N ( $89,5(3) - 92,2(3)^\circ$ ) sind vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in anderen Nitrido(alumo)silicaten mit kantenver-

knüpften Tetraedern (BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:<sup>[150]</sup> Si-N-Si 90,2(2) und 91,2(2)°, N-Si-N 89,3(2)°; Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>:<sup>[149]</sup> Si-N-Si 88,5(7) und 89,4(7)°, N-Si-N 90,7(7) und 91,4(7)°; Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[262,283]</sup> Si-N-Si 86,41(8)°, Al-N-Al 89,07(6)°, N-Si-N 93,59(6)°, N-Al-N 90,74(8)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> sind im Anhang (siehe Kapitel 17.3.2) aufgelistet.

Die Kristallstruktur enthält acht kristallographisch unabhängige Ba-Lagen mit Koordinationszahlen zwischen 6 und 10. Die Anzahl der an der Koordination beteiligten N<sup>3-</sup>-Ionen wurde mit Hilfe von ECON-Rechnungen ermittelt. Die Abstände Ba-N liegen zwischen 2,547(7) und 3,680(7) Å. Ein Teil dieser Werte ist damit zwar etwas kleiner als die niedrigste Summe der Ionenradien (2,81 Å,<sup>[256]</sup> 2,90 Å)<sup>[299]</sup> jedoch kaum kürzer als in anderen gut charakterisierten Bariumnitridosilicaten (z.B. Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:<sup>[44]</sup> 2,677(7) – 3,004(4) Å; Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>:<sup>[149]</sup> 2,61(2) – 3,40(2) Å; BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:<sup>[150]</sup> 2,913(3) – 3,529(3) Å). Die Bindungslängen sind vergleichbar mit den kurzen Ba-N-Abständen in Ba<sub>2</sub>VN<sub>3</sub> (2,50(3) – 3,16(2) Å)<sup>[300]</sup> oder Ba<sub>10</sub>[Ti<sub>4</sub>N<sub>12</sub>] (2,56(3) – 3,59(4) Å).<sup>[301]</sup>

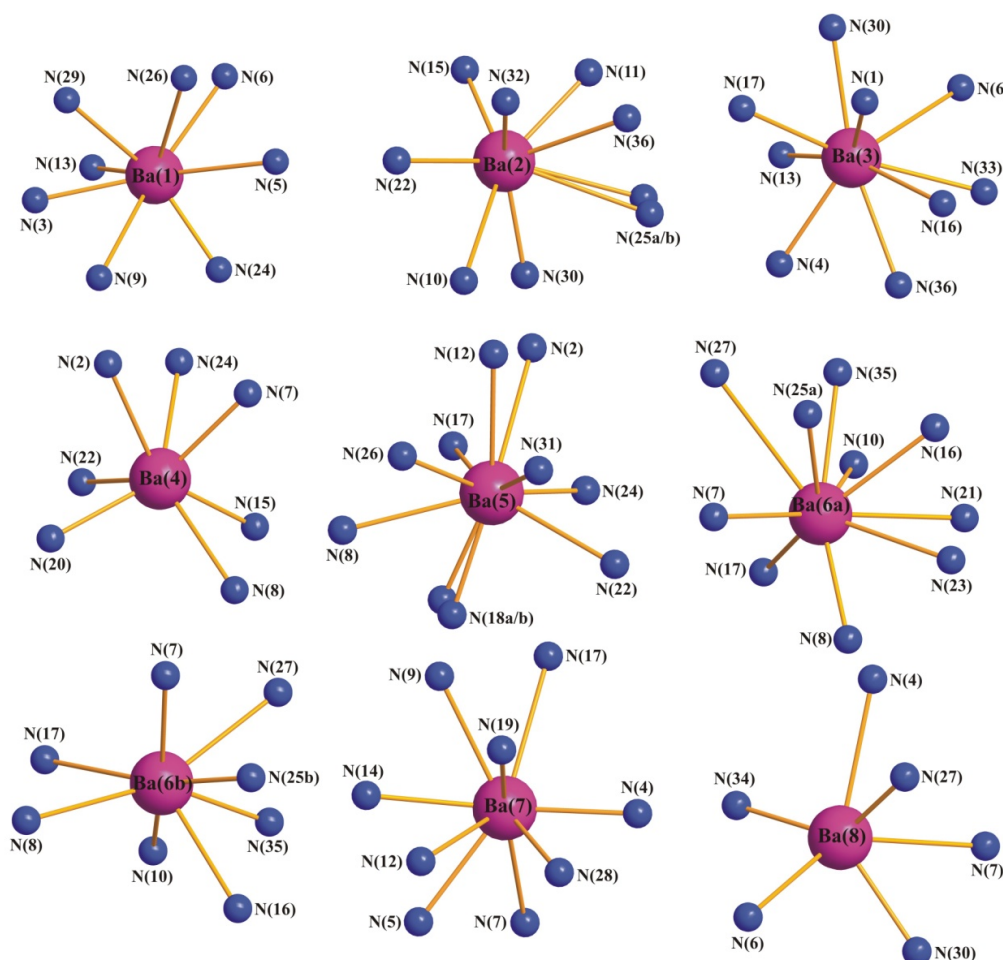


Abbildung 9-8. Koordination der Ba<sup>2+</sup>-Ionen in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> (Ba: pink, N: blau).

In Abbildung 9-8 ist u.a. die etwas unterschiedliche, aber dennoch sehr ähnliche Koordination der beiden Splitlagen Ba(6a) und Ba(6b) dargestellt. Diese beiden alternativen Ba<sup>2+</sup>-Positionen korrelieren mit einem zusätzlichen (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraeder. Nachdem die Ba(6b)-Position sehr nahe an der (Si,Al)(8a)-Lage liegt, wird letztere bei Anwesenheit von Ba(6b) durch (Si,Al)(8b) ersetzt. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung der beiden Stickstofflagen N(18) und N(25). Der dabei entstehende (Si,Al)(8b)N<sub>4</sub>-Tetraeder ist mit dem (Si,Al)(6)N<sub>4</sub>-Tetraeder im Gegensatz zum (Si,Al)(8a)N<sub>4</sub>-Tetraeder nicht ecken-, sondern kantenverknüpft.

### 9.5 Gitterenergetische Berechnungen (MAPLE)

Die anionische Gerüststruktur von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> wird sowohl aus ecken- als auch aus kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut, wodurch sich im Prinzip mehrere Möglichkeiten zur Verteilung der Si<sup>4+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen auf die Tetraederzentren ergeben. In Modell 1 geht man von einer bevorzugten Besetzung der (Si,Al)-Lagen in den kantenverknüpften Tetraedern mit Al<sup>3+</sup>-Ionen aufgrund der kleineren Ionenladung der Al<sup>3+</sup>-Ionen aus. Die Abstände zwischen den Tetraederzentren sind bei Kantenverknüpfung vergleichsweise kurz, wodurch die Abstoßung der dort sitzenden Ionen größer sein sollte als bei eckenverknüpften Tetraederpaaren. In Folge dessen werden in diesem Modell ausschließlich die (Si,Al)-Lagen der eckenverknüpften Tetraeder mit Si<sup>4+</sup>-Ionen besetzt (Modell 1).

Da aber auch Nitridosilicate mit kantenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern bekannt sind (z.B. BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>,<sup>[150]</sup> MSiN<sub>2</sub> (M = Sr, Ba),<sup>[148]</sup> Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>),<sup>[149]</sup> ist generell auch eine Mischbesetzung aller Tetraederzentren mit Si<sup>4+</sup>- oder Al<sup>3+</sup>-Ionen denkbar. Darüber hinaus werden bei hohen Temperaturen Fehlordnungen bevorzugt, woraus eine statistische Verteilung der Si<sup>4+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen auf alle Tetraederzentren resultieren könnte (Modell 2), wenn eine Ausordnung der Atome bei niedrigeren Temperaturen kinetisch gehindert ist, da sie einen rekonstruktiven Mechanismus erfordert.

Aufgrund der sehr ähnlichen Atomformfaktoren der Si- und Al-Atome, konnte keines der beiden Strukturmodelle mit Hilfe von Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten (siehe Kapitel 9.3) eindeutig belegt werden. Deshalb wurden für beide Modelle MAPLE-Rechnungen zur Bestimmung sowohl der partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Atomlagen als auch der jeweiligen Gitterenergie durchgeführt. Hierbei ging man von einem idealisierten Strukturmodell ohne Splitlagen aus. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 9-5 zusammengefasst. Dort wird nur generell auf Modell 1 und 2 eingegangen. Ei-

ne Auflistung der jeweiligen partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Atomlagen befindet sich für beide Strukturmodelle im Anhang (siehe Kapitel 17.3.3).

**Tabelle 9-5. Ergebnisse der MAPLE Rechnungen [kJ·mol<sup>-1</sup>] für die beiden idealisierten Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>-Strukturmodelle. Modell 1: Al<sup>3+</sup>-Ionen in kantenverknüpften Tetraedern und Si<sup>4+</sup>-Ionen ausschließlich in eckenverknüpften Tetraedern; Modell 2: statistische Mischbesetzung der Tetraederzentren mit Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup>-Ionen. Δ = Differenz.**

	Ba <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	N <sup>[2]3-</sup>	N <sup>[3]3-</sup>	Gesamt-MAPLE	Δ
Modell 1	1712 - 2004	6758 - 7548	8511 - 10391	3571 - 5481	4497 - 6690	107384	0,7 %
Modell 2	1654 - 1932	8107 - 10092		4719 - 5393	5472 - 6198	107437	0,7 %
Gesamt-MAPLE (Ba <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> + AlN): 108194 kJ·mol <sup>-1</sup>							
Typische partielle MAPLE-Werte [kJ·mol <sup>-1</sup> ]: Ba <sup>2+</sup> : 1500 - 2000; Al <sup>3+</sup> : 5500 - 6000; Si <sup>4+</sup> : 9000 - 10200; N <sup>[2]3-</sup> : 4600 - 6000; N <sup>[3]3-</sup> : 5200 - 6300. <sup>[216,302]</sup>							

Während die Gesamt-MAPLE-Werte der beiden Modelle keine signifikanten Unterschiede zeigen, weichen die partiellen MAPLE-Werte beachtlich von einander ab. Für Modell 1 liegen alle partiellen MAPLE-Werte der Al<sup>3+</sup>-Ionen oberhalb des dafür typischen Wertebereichs. Darüber hinaus sind die partiellen MAPLE-Werte für einige Si<sup>4+</sup>-, N<sup>[2]3-</sup>- und N<sup>[3]3-</sup>-Ionen kleiner als die Erwartungswerte. Für Modell 2, das auf einer Mischbesetzung der (Si,Al)-Lagen basiert, konnten keine ungewöhnlichen partiellen MAPLE-Werte beobachtet werden. Die Rechnungen deuten damit auf eine Mischbesetzung der Tetraederzentren mit Si<sup>4+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen hin.

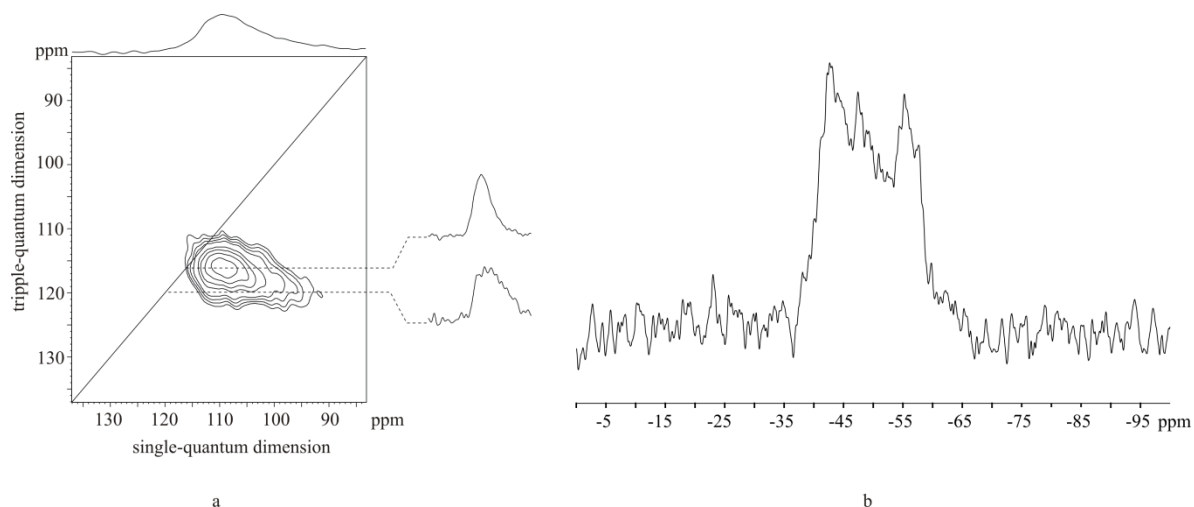
## 9.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Zusätzlich zu den Berechnungen der Gitterenergien (siehe Kapitel 9.5) untersuchte Hecht<sup>[294,295]</sup> anhand von <sup>27</sup>Al- und <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektren eine mögliche Anordnung dieser beiden Atomsorten in der Kristallstruktur.

Sowohl die <sup>27</sup>Al- als auch die <sup>29</sup>Si-Resonanzen, die in Abbildung 9-9 dargestellt sind, ergeben breite, nicht aufgelöste Signale, wie sie charakteristisch für fehlgeordnete Verbindungen oder Materialien mit vielen Atomlagen sind.

Eine genaue Betrachtung des <sup>27</sup>Al-MQMAS-Spektrums zeigt, dass die Al-Atome in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> verschiedene Quadrupolkopplungstensoren aufweisen (siehe Abbildung 9-9a). Die isotropen chemischen Verschiebungen für diese Atome, die anhand des Spektrums bestimmt werden können, liegen alle oberhalb von 110 ppm. Ein Vergleich mit Werten aus der Literatur<sup>[303]</sup> für vierfach koordinierte Al-Atome bestätigt, dass in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> ausschließlich AlN<sub>4</sub>-Tetraeder vorliegen. Nachdem man für das <sup>27</sup>Al-MQMAS-Experiment

beim geordneten Strukturmodell eine Auflösung der vier Al-Lagen erwarten würde, bestätigt die Messung darüber hinaus auch die Annahme einer Fehlordnung der Si- und Al-Atome im Nitridoalumosilicat  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ .



**Abbildung 9-9.** a:  $^{27}\text{Al}$ -2D-MQMAS-Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ ; das Linienprofil wurde an den angedeuteten Positionen extrahiert und bezüglich der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  und den SOQE-Parametern analysiert ( $\delta_{\text{iso}} = 112,6$  und  $113,5$  ppm; SOQE =  $4,0$  und  $5,6$  MHz für die obere bzw. untere Profilfunktion). b:  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum mit mehreren unaufgelösten Signalen im Bereich von  $-43$  bis  $-58$  ppm.

Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ist im Vergleich dazu weniger aussagekräftig, da die beobachteten chemischen Verschiebungen ( $-43$  bis  $-58$  ppm) mit den bekannten Wertebereichen für  $^{29}\text{Si}$  in  $\text{SiN}_4$ -,  $\text{SiN}_3\text{O}$ -, und  $\text{SiN}_2\text{O}_2$ -Tetraedern überlappen.<sup>[304,305]</sup> Die Anwesenheit letzterer in  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  kann aber ausgeschlossen werden, da in diesem Fall auch  $\text{AlN}_{4-x}\text{O}_x$ -Tetraeder ( $x > 0$ ) auftreten müsste.

## 9.7 Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrische Untersuchung zur Bestimmung der thermischen Stabilität der Verbindung wurde ein Teil der für die Neutronenpulverdiffraktometrie verwendeten Probe ( $62,3$  mg) mit einer Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  in einem Wolframtiegel unter He-Atmosphäre auf  $1900\text{ °C}$  erhitzt. Die dabei erhaltene TG-Heizkurve (siehe Abbildung 9-10) zeigt, dass das Nitridoalumosilicat unter diesen Bedingungen bis etwa  $1515\text{ °C}$  stabil ist. Bei höheren Temperaturen setzt eine rasche Zersetzung unter Bildung gasförmiger Produkte ein.

Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit der thermischen Analyse anderer (Oxo)nitridosilicate. So beginnt die Thermolyse von  $\text{Ba}_4\text{Sm}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  bei etwa  $1410\text{ °C}$ .<sup>[177]</sup> Die bei der TG-Messung beobachtete Stabilität liegt damit etwas unterhalb der Synthesetemperatur. Dies wird vermutlich durch die Verwendung einer He-Atmosphäre anstelle von Stickstoff als Schutzgas bedingt. Dieser wirkt höchstwahrscheinlich stabilisierend. Jedoch zersetzt

sich die Verbindung Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> auch während der Synthese unter Stickstoffatmosphäre, wenn das Reaktionsgemenge über längere Zeit bei der maximalen Synthesetemperatur getempert wird.

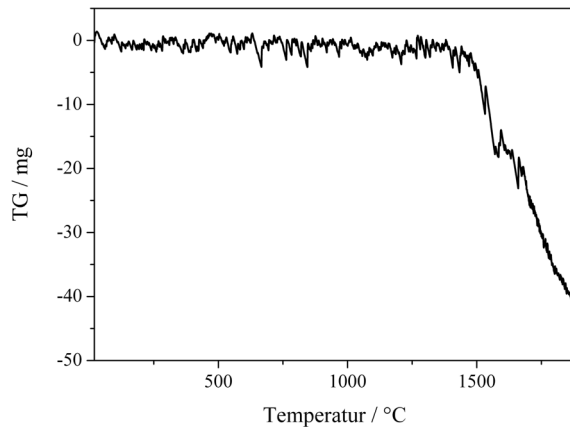


Abbildung 9-10. TG-Heizkurve von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> zwischen RT und 1900 °C mit einer Heizrate von 10 °C·min<sup>-1</sup>.

## 9.8 Lumineszenzeigenschaften

Zur Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften wurde von Hecht<sup>[294,295]</sup> eine mit Eu<sup>2+</sup>-dotierte (2 mol%) Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>-Probe gemäß der in Kapitel 9.2 beschriebenen Synthesevorschrift hergestellt. Unter Tageslicht sind die dabei erhaltenen Kristalle in Folge der 4f<sup>7</sup> (<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>) → 4f<sup>6</sup>5d Absorption von Eu<sup>2+</sup> im blauen bis grünen Spektralbereich leicht orange gefärbt. Das Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektrum von Ba<sub>1,96</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>:Eu<sub>0,04</sub> ist in Abbildung 9-11 dargestellt. Erfolgt die Anregung bei 450 nm, so erhält man eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 584 nm (FWHM ≈ 100 nm; 3292 cm<sup>-1</sup>).

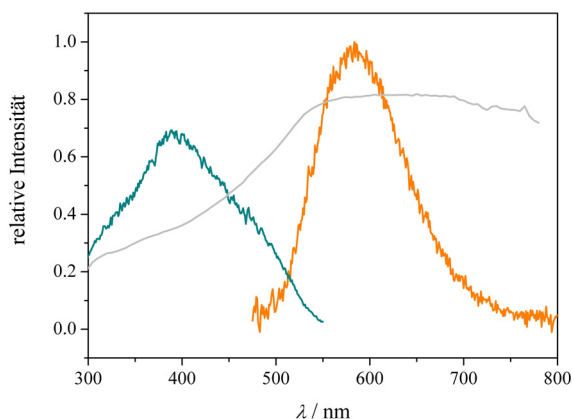
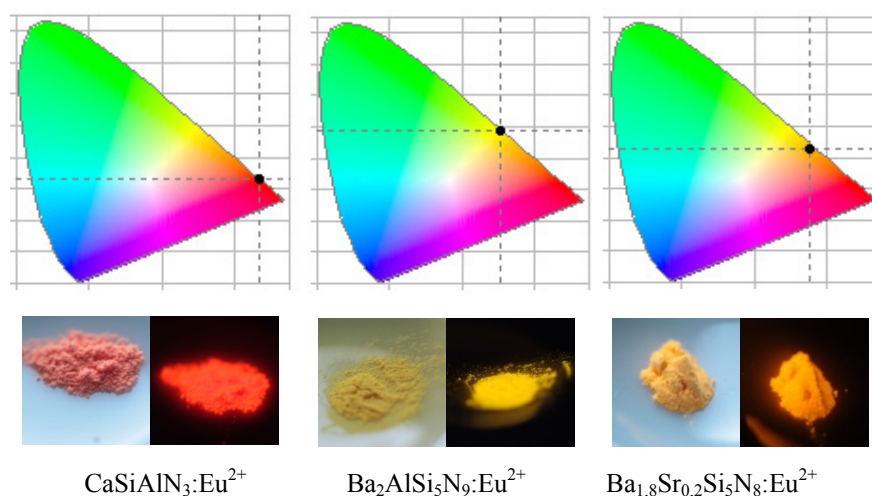


Abbildung 9-11. Anregungs- (cyan), Emissions- (orange,  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm) und Reflexionsspektrum (grau) von Ba<sub>1,96</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>:Eu<sub>0,04</sub>.<sup>[294,295]</sup>

Ähnliche Lumineszenzeigenschaften konnten für das gelb emittierende Ba<sub>1,96</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sub>0,04</sub> beobachtet werden, dessen Emissionsmaximum in etwa im gleichen Spektralbereich liegt (~ 580 nm, FWHM ~ 90 nm).<sup>[53,61,79,81,82,306]</sup>



$\text{CaAlSiN}_3$  ist eines der ersten  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierten Nitridoalumosilicate, dessen Eignung als Phosphor beschrieben wurde. Für diese Verbindung konnte ein Emissionsmaximum bei 650 nm bei einer Halbwertsbreite von  $\sim 90$  nm beobachtet werden.<sup>[31,69,70]</sup> Dieser Rotshift der Emissionsbande von  $\text{CaSiAlN}_3$  verglichen mit  $\text{Ba}_{1,96}\text{AlSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0,04}$  kann durch das stärkere Ligandenfeld der Stickstoffatome in der Ca-Verbindung erklärt werden, das zu einer Absenkung der Energieaufspaltung zwischen den  $\text{Eu}^{2+}$  4f- und 5d-Zuständen führt. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden zu niedrigeren Energien. Abbildung 9-12 zeigt einen Vergleich der Farbpunkte der drei potentiellen Phosphore  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ .



**Abbildung 9-12.** Vergleich der Farbpunkte der drei Phosphore  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  im CIE-Farbdiagramm sowie Abbildung der Pulverproben unter Tageslicht (links) und UV-Licht (rechts).

Die größere Bandbreite der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission in  $\text{Ba}_{1,96}\text{AlSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0,04}$  verglichen mit dem gelb emittierenden  $\text{Ba}_{1,96}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0,04}$  und dem rot emittierenden  $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$  wird höchstwahrscheinlich durch die größere Anzahl an kristallographisch unabhängigen Kationenlagen verursacht, die mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen besetzt werden können. Während lediglich eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Lage in  $\text{CaSiAlN}_3$ <sup>[262]</sup> und zwei  $\text{Ba}^{2+}$ -Lagen in  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ <sup>[44]</sup> vorliegen, beinhaltet das Gerüst von  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  acht kristallographisch unabhängige  $\text{Ba}^{2+}$ -Positionen. Diese unterscheiden sich signifikant in ihrer Koordination ( $\text{CN} = 6 - 10$ ), so dass eine von den verschiedenen Lagen zusammengesetzte  $\text{Eu}^{2+}$ -Emissionsbande erwartet werden kann.

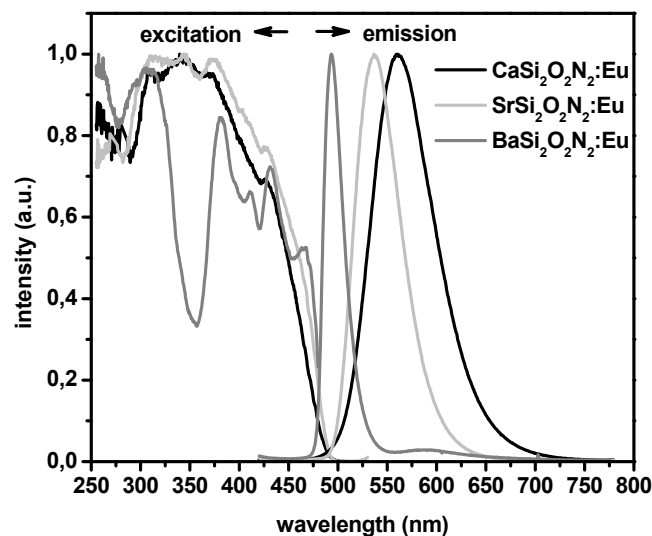
Die Quantenausbeute von  $\text{Ba}_{1,96}\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}_{0,04}$  ist im Vergleich zu anderen Phosphoren, wie z.B.  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  oder  $\text{CaSiAlN}_3$ , verhältnismäßig gering (22,3 %). Allerdings wurden keine Versuche unternommen, die Proben hinsichtlich dieses Aspekts zu optimieren.



## 10 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – Strukturaufklärung eines Leuchtstoffs für (pc)LEDs

### 10.1 Bisheriger Kenntnisstand

1986/87 wurde über ein Oxonitridosilicat mit der angenommenen Zusammensetzung CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> berichtet. Zum damaligen Zeitpunkt existierte von dieser Verbindung aber lediglich ein unvollständig indiziertes Pulverdiffraktogramm, so dass keine Angaben zur Struktur oder zu den Gitterparametern gemacht wurden.<sup>[307,308]</sup> Einige Jahre später wurde dann von *Zhu et al.* bei Untersuchungen im System Sr-Si-O-N eine entsprechende Sr-Verbindung mit der nominalen Zusammensetzung SrO:Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O entdeckt, wobei auch in diesem Fall die Struktur des Materials nicht aufgeklärt werden konnte.<sup>[309]</sup>



**Abbildung 10-1.** Anregungs- und Emissionsspektren der Oxonitridosilicate MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba). Die Emissionsmaxima liegen in etwa bei 495 nm für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 535 nm für SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und 560 nm für CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.<sup>[95]</sup>

Die Verbindungen MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> gerieten dann zunächst in Vergessenheit, ehe sie im Rahmen der Diskussion von Oxonitridosilicaten als potenzielle Phosphore für (pc)LEDs wiederentdeckt wurden. In den vergangenen Jahren wurden deshalb zahlreiche Lumineszenzuntersuchungen an den Sionen MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) durchgeführt.<sup>[20,54,94-98,100,102,103,310-314]</sup> Wie die in Abbildung 10-1 exemplarisch gezeigten Anregungs- und Emissionsspektren einer dieser Untersuchungen verdeutlichen, handelt es sich bei diesen Verbindungen um vielversprechende Phosphore für die Anwendung in (pc)LEDs, die u.a. über blaues Licht (370 - 450 nm) angeregt werden können. Vergleicht man die Emissionsbanden dieser drei Verbindungen, so fällt die sehr schmale Emissionsbande (FWHM  $\approx$  35 nm) von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> auf.<sup>[54,95]</sup> Zum Verständnis der Lumineszenzeigen-

schaften und für eine mögliche Optimierung des Phosphore ist allerdings die Kenntnis der jeweiligen Kristallstruktur unabdingbar.

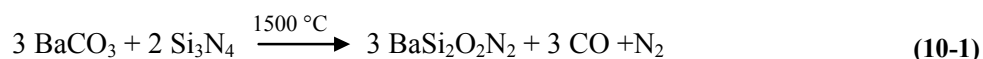
In den vergangenen Jahren konnte neben den Strukturen der Ca- und Sr-Verbindungen auch die Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  aufgeklärt werden, das isotyp zur entsprechenden Sr-Verbindung ist. Die Oxonitridosilicate  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Eu}$ ) wurden dabei anhand von Einkristalldaten detailliert untersucht, während für die Strukturbestimmung von  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  aufgrund von Realstruktureffekten wie z.B. polysynthetischer Mikroverzwilligung eine kombinierte Vorgehensweise benötigt wurde. Hierfür wurden u.a. Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente sowie HRTEM-Messungen durchgeführt.<sup>[75,175,176]</sup>

Über die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ,<sup>[195]</sup> die im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden konnte, war hingegen vergleichsweise wenig bekannt, da diese Verbindung bislang weder in Form von Einkristallen anfiel, die für die Einkristallröntgendiffraktometrie eine geeignete Größe aufwiesen, noch als phasenreine Pulverprobe erhalten werden konnte. *Li et al.* publizierten 2005 für diese Verbindung Gitterparameter (monoklin,  $P_2/m$ ,  $a = 14,070(4)$ ,  $b = 7,276(2)$ ,  $c = 13,181(3)$  Å,  $\beta = 107,74(6)^\circ$ ,  $V = 1285,23$  Å<sup>3</sup>),<sup>[54,103]</sup> die im Rahmen von Lumineszenzuntersuchungen durch einfache Indizierung von Pulverdaten bestimmt worden waren. Es wurde vermutet, dass  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  nicht isotyp zur entsprechenden Ca- oder Sr-Verbindung ist. Die Lumineszenzeigenschaften des Materials deuteten aber auf eine Koordination der Kationen durch O-Atome hin. Darüber hinaus wurde eine ähnlich zu  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  aufgebaute Schichtstruktur mit  $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraedern postuliert.<sup>[54,103]</sup>

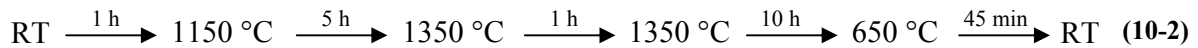
Für das  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  konnte aufgrund der unterschiedlichen Anteile verschiedener Nebenphasen in mehreren Proben eine Zuordnung der Signale vorgenommen werden. Es zeigte sich, dass  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  lediglich ein scharfes Signal bei -52,3 ppm aufweist.<sup>[18]</sup>

## 10.2 Synthese und Elementaranalyse

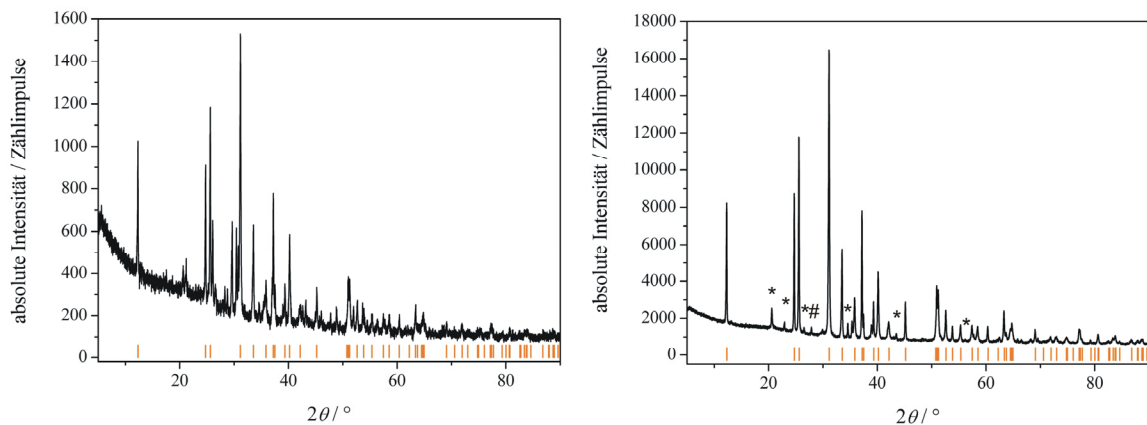
$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde gemäß Gleichung (10-1) ausgehend von 0,5 mmol (98,7 mg)  $\text{BaCO}_3$  und 0,33 mmol (47,8 mg)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (kristallin, Fa. UBE Industries Ltd., Tokio, Japan) dargestellt. Die Edukte wurden hierfür in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in einem Achatmörser innig vermengt und in einen Wolframtiegel überführt, ehe die Umsetzung in einem Hochfrequenzofen erfolgte.



Man erhielt dabei ein hellgraues Pulver, das sich aus dem gewünschten BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> sowie verschiedenen Bariumoxosilicaten und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als Nebenprodukten zusammensetzt. Diese Verbindungen entstehen zum einen als Zwischenstufen bei der Synthese von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, zum anderen aber auch bei der Zersetzung des Oxonitridosilicats. Letztere tritt bei längerem Tempern auch bei der optimalen Synthesetemperatur ein. In Gleichung (10-2) ist das Temperaturprogramm zusammengefasst, bei dem der Anteil an Nebenprodukten minimal ist.

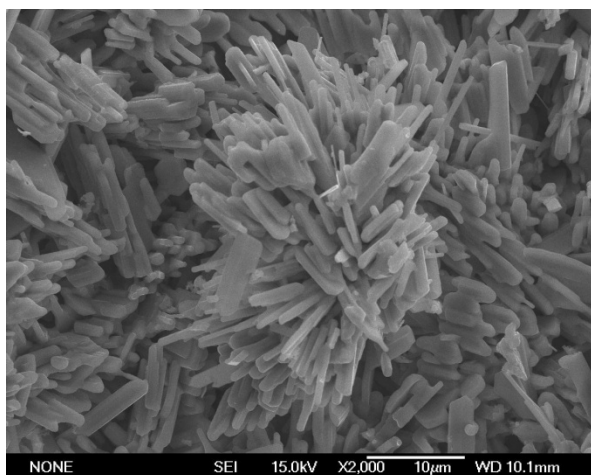


Die bei der Synthese als Nebenprodukte erhaltenen Oxosilicate konnten durch die Behandlung des Produktgemenges mit heißer 12 %iger HCl vollständig entfernt werden. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> blieb dabei als einziges Nebenprodukt zurück (siehe Abbildung 10-2).



**Abbildung 10-2.** links: Pulverdiffraktogramm des unbehandelten Produktgemenges. Die möglichen Reflexpositionen von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> sind mit vertikalen Strichen markiert. Rechts: Pulverdiffraktogramm einer mit HCl behandelten Probe. Die vertikalen Striche geben ebenfalls die möglichen Reflexpositionen von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> an. Die Reflexe des Nebenprodukts Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[315]</sup> sind mit \* markiert. Lediglich ein Reflex (#) kann nicht einer dieser beiden Verbindungen zugeordnet werden.

Die Zusammensetzung des erhaltenen BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (siehe Abbildung 10-3) konnte an mehreren Proben mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestätigt werden. Hierfür wurden neben den routinemäßig am REM durchgeführten Messungen (siehe Kapitel 5.1.1) zusätzliche Analysen während der TEM-Untersuchungen (siehe Kapitel 5.2.3) angefertigt.

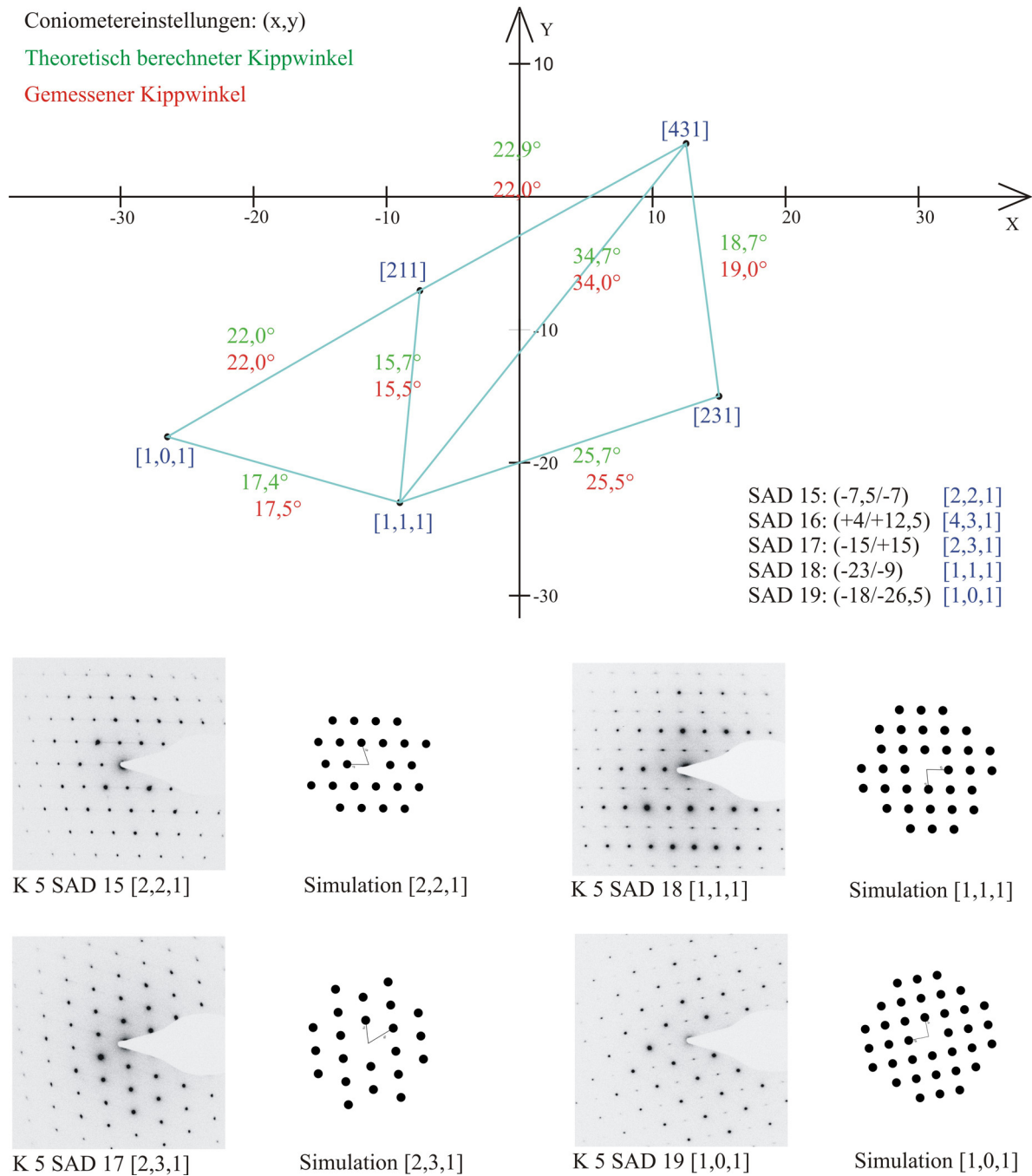


**Abbildung 10-3. Charakteristische REM-Aufnahme einer BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Probe.<sup>[316]</sup>**

Ersetzt man bei der Synthese das kristalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> durch [Si<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sub>x</sub> (siehe Kapitel 6.4), so erhält man anstelle des gewünschten BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> phasenreine Proben an Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>.<sup>[173]</sup>

### 10.3 Bestimmung der Gitterparameter

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Pulverdiffraktogramme entsprachen in etwa den bereits aus der Literatur bekannten.<sup>[54,103]</sup> Eine detaillierte Auswertung der Diffraktogramme ergab aber, dass alle Proben mit verschiedenen Nebenprodukten verunreinigt waren (siehe Kapitel 10.2). Die Menge des jeweiligen Nebenprodukts variierte dabei. Aufgrund dieser Verunreinigungen der Proben war eine einfache Indizierung der erhaltenen Diffraktogramme zunächst nicht möglich. Die Gitterparameter des Oxonitridosilicats wurden deshalb mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten im Rahmen der Bachelorarbeit von *Rosenthal* bestimmt.<sup>[317]</sup> Hierfür wurde eine Vielzahl von Beugungsbildern an Einkristallen bei unterschiedlichen Orientierungen aufgenommen (siehe Abbildung 10-4). Die Auswertung dieser Daten ergab für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> orthorhombische Metrik mit den Gitterparametern  $a = 14,44$ ,  $b = 5,34$  und  $c = 4,83$  Å.<sup>[317]</sup> Die Bestimmung dieser Parameter basierte dabei ausschließlich auf Aufnahmen, die keine oder nur wenig diffuse Streuung zeigten. Mit Hilfe der ermittelten orthorhombischen Elementarzelle können alle Reflexe der Pulverdiffraktogramme erklärt werden, die nicht einem der Nebenprodukte zugeordnet werden konnten.



**Abbildung 10-4.** Für die Bestimmung der Gitterparameter verwendete Beugungsbilder mit Simulation ( $U_{\text{Beschl.}} = 300 \text{ kV}$ ) sowie die Zonenachsen und Kippwinkel.<sup>[317]</sup>

Die bei der Auswertung der TEM-Messungen ermittelten Gitterparameter stimmen nicht mit den entsprechenden Angaben aus der Literatur (monoklin  $P$ ,  $a = 14,070(4)$ ,  $b = 7,276(2)$ ,  $c = 13,181(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,74^\circ$  und  $V = 1285,23 \text{ \AA}^3$ )<sup>[54,103]</sup> überein. Die dort angegebene Zelle hat sich im Laufe der hier vorgestellten Untersuchungen als nicht zutreffend herausgestellt.

## 10.4 Rietveld-Verfeinerung mit Röntgendaten

Die Bestimmung der Raumgruppe anhand von systematischen Auslöschungen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen in Kombination mit den Elektronenbeugungsaufnahmen gestaltete sich aufgrund der teilweisen Überlappung der Reflexe von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit denen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowie der Bereiche mit diffusen Streifen in den Elektronenbeugungsaufnahmen schwierig. Diese können die Durchbrechung systematischer Auslöschung vortäuschen. Somit deuteten die Daten zwar auf ein  $P$ -Gitter hin, aber eine  $C$ -Zentrierung konnte nicht vollständig ausgeschlossen werden. Desweiteren schienen  $n$  Gleitspiegelebenen parallel (010) und (001) sehr wahrscheinlich, wobei auch  $b$  parallel (010) nicht ausgeschlossen werden konnte. Für die Lösung der Struktur mit Direkten Methoden in den verschiedenen Raumgruppen, die diese Bedingungen erfüllten, wurde das Programm Sirware EXPO<sup>[318]</sup> verwendet.

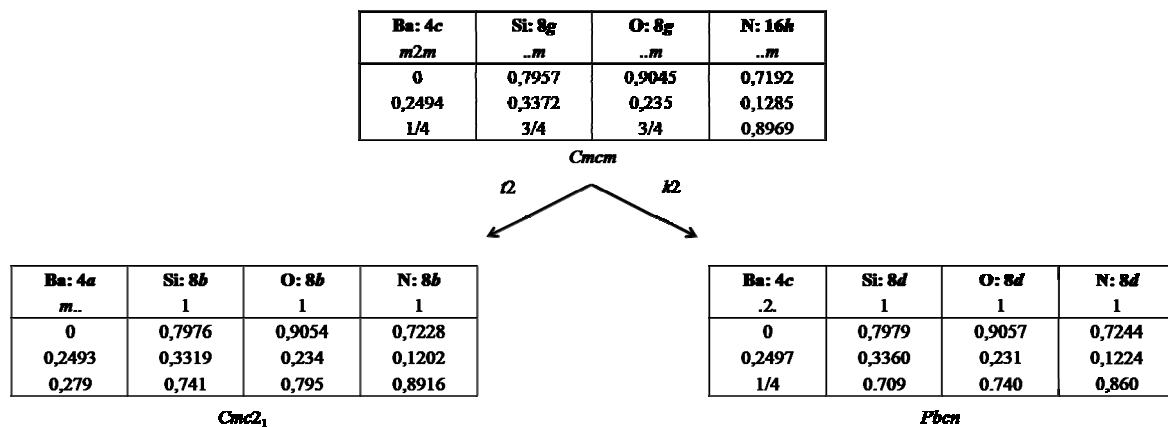
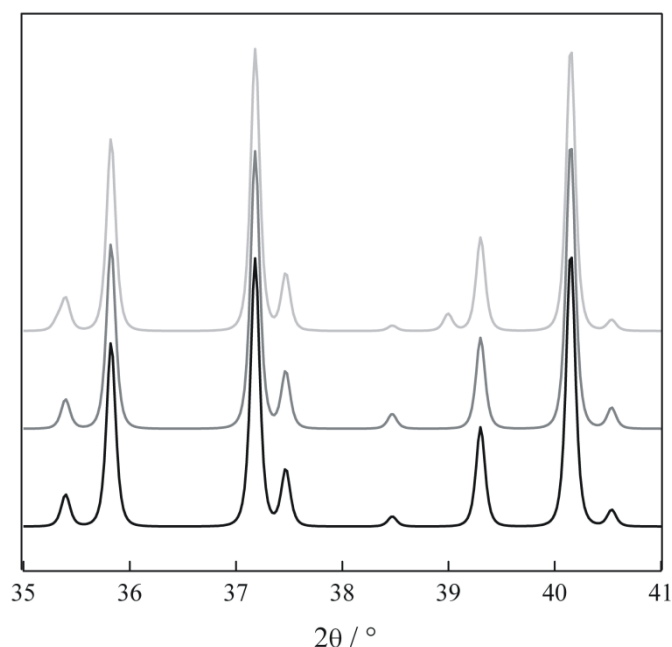


Abbildung 10-5. Bärnighausen-Stammbaum zur Verdeutlichung der kristallographischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Strukturmodellen für  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

Dabei erhielt man lediglich für die Raumgruppe  $Pnn2$  (Nr. 34) sinnvolle Positionen für die Ba-, Si- und O-Atome. Bereits dabei deutete sich an, dass es sich beim Oxonitridosilicat  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  um eine Schichtstruktur handeln muss, die sehr ähnlich aufgebaute Silicatschichten enthält, wie sie in der entsprechenden Sr-Verbindung beobachtet wurden. Somit konnten die Positionen der verbrückenden N-Atome, die bei der Strukturlösung nicht unmittelbar in Erscheinung getreten waren, geometrisch berechnet werden. Die daraus resultierende Kristallstruktur beinhaltete fehlgeordnete N-Atome und konnte ebenso gut in der Raumgruppe  $Cmcm$  (Nr. 63) beschrieben werden. Aufgrund der Multiplizität der einzelnen N-Lage in dieser Raumgruppe, waren geordnete Strukturmodelle nur bei einer Erniedrigung der Symmetrie möglich. Man erhält dabei zwei Strukturmodelle mit vollständig geordneten N-Positionen in den Raumgruppen  $Pbcn$  (Nr. 60) und  $Cmc2_1$  (Nr. 36). Die

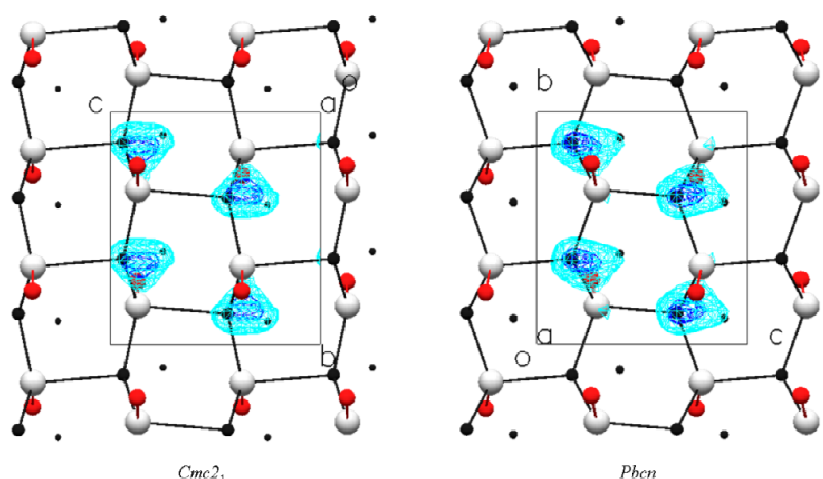
Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den einzelnen Strukturmodellen sind in Abbildung 10-5 in Form eines Bärnighausen-Stammbaums<sup>[319]</sup> dargestellt.

Die geordneten Strukturmodelle wurden ebenfalls mit Rietveld-Methoden verfeinert und ergaben dabei in etwa das gleiche Differenzprofil, das man auch für das fehlgeordnete Modell in *Cmcm* erhalten hatte. Obwohl Unterschiede für die einzelnen Strukturmodelle in Folge der unterschiedlichen Zentrierung der Gitter zu erwarten sind, fallen diese nur sehr gering aus, da die Strukturmodelle sich lediglich bezüglich ihrer Position des Leichtatoms N unterscheiden. Abbildung 10-6 zeigt die signifikantesten Unterschiede in den berechneten Diffraktogrammen für alle drei Strukturmodelle. Aufgrund der Reflexüberlappung im experimentellen Pulverdiffraktogramm war es nicht möglich, diesen Unterschied eindeutig nachzuweisen.



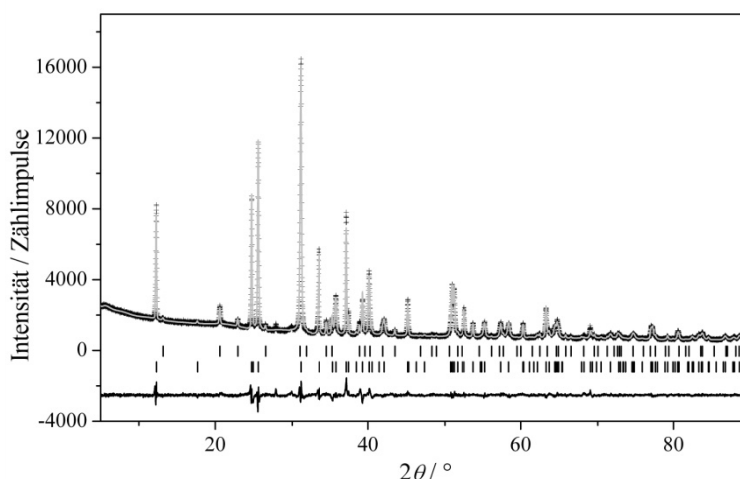
**Abbildung 10-6.** Repräsentativer Ausschnitt aus den berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammen, der die geringen Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen für die verschiedenen Strukturmodelle zeigt (*Pbcn* hellgrau, *Cmc2<sub>1</sub>* dunkelgrau, *Cmcm* schwarz).

Die endgültigen Verfeinerungen zeigten lediglich eine leichte Tendenz für das Strukturmodell in *Pbcn*. Dies wurde sowohl durch die *R*-Werte der Verfeinerungen ( $R_p(\text{Cmcm}) = 0,0354$ ;  $R_p(\text{Cmc2}_1) = 0,0340$ ;  $R_p(\text{Pbcn}) = 0,0331$ ) als auch durch Differenz-Fourier-Synthesen bestätigt. Letztere (siehe Abbildung 10-7) ergaben nur eine sinnvolle Position für die N-Atome in der Raumgruppe *Pbcn*. Obwohl in *Cmc2<sub>1</sub>* ebenfalls eine geordnete Struktur möglich wäre, zeigten die Differenz-Fourier-Synthesen für diese Raumgruppe in etwa die gleiche Fehlordnung der N-Atome wie für das Strukturmodell in *Cmcm*.



**Abbildung 10-7.** Differenz-Fourier-Synthesen für die  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Strukturmodelle in  $Cmc2_1$  und  $Pbcn$ . (Si grau, N schwarz, O rot). Die kleinen schwarzen Kugeln markieren hierbei die für die Raumgruppe  $Cmcm$  zusätzlich vorliegenden N-Positionen.

Allerdings deuten die diffusen Streifen in den Elektronenbeugungsaufnahmen auf eine Stapelfehlordnung hin. Das fehlgeordnete Modell in der Raumgruppe  $Cmcm$  repräsentiert deshalb offenbar die gemittelte Struktur einer fehlgeordneten Verbindung. Die niedrigsymmetrischen Modelle sind Strukturen für geordnete Domänen bzw. Strukturen mit maximalem Ordnungsgrad (MDO-Polytypen; maximum degree of ord).



**Abbildung 10-8.** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die oberen vertikalen Linien kennzeichnen die möglichen Reflexpositionen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die unteren die möglichen Reflexpositionen von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Raumgruppe  $Cmcm$ ).

Die Kristalldaten und Details der Rietveld-Verfeinerungen sind für alle drei Strukturmodelle in Tabelle 10-1 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang (siehe Kapitel 17.4) aufgelistet. Die Auslenkungsparameter der O- und N-Atome wurden jeweils während der Verfeinerungen mit



Constraints gleichgesetzt sowie die Abstände Si-N und Si-O auf 1,72 Å bzw. 1,66 Å ( $\pm 0,01$  Å) festgesetzt. Abbildung 10-8 zeigt die Profilanpassung für die gemittelte Struktur in der Raumgruppe *Cmcm*.

**Tabelle 10-1. Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	BaSi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>		
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	253,51		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)	<i>Cmc2<sub>1</sub></i> (Nr. 36)
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 14,3902(3) <i>b</i> = 5,3433(1) <i>c</i> = 4,83256(7)	<i>a</i> = 14,3902(3) <i>b</i> = 5,34330(10) <i>c</i> = 4,83254(6)	<i>a</i> = 14,3904(3) <i>b</i> = 5,34336(10) <i>c</i> = 4,83259(7)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	371,58(1)	371,58(2)	371,59(2)
<i>Z</i>	4		
Röntg. Dichte / g·cm <sup>-3</sup>	4,53		
<i>F</i> (000)	456		
Strahlung $\lambda$	Cu-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda$ = 1,54056 Å)		
Messbereich / °	$5 \leq 2\theta \leq 90$		
Temperatur / K	293(2)		
Anzahl der Datenpunkte	8500		
Beobachtete Reflexe	178	237	178
Strukturparameter	18 (4 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	20 (4 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	21 (4 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
Profilparameter	13 (3 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	13 (3 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	13 (3 für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
Andere Parameter	4	4	4
Untergrundfunktion	shifted Chebyshev mit 36 Parametern		
Profilfunktion	Pseudo-Voigt		
Restraints	7	4	4
<i>R<sub>p</sub></i> / <i>wR<sub>p</sub></i>	0,0354 / 0,0491	0,0331 / 0,0452	0,0340 / 0,0471
<i>R<sub>IF</sub></i> <sup>2</sup>	0,0583	0,0460	0,0480
GooF	1,76	1,62	1,69
$\chi^2$	3,109	2,634	2,868

## 10.5 Rietveld-Verfeinerung mit Neutronendaten

Die in Kapitel 10.4 erwähnten Strukturmodelle für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in den Raumgruppen *Pbcn*, *Cmc2<sub>1</sub>* und *Cmcm* unterscheiden sich bezüglich ihrer Stapelfolge der Silicatschichten, wobei sich diese Unterschiede direkt auf die Positionen der N-Atome auswirken. Demzufolge wurden Neutronenbeugungsexperimente an BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Pulverproben durchgeführt, da eine Unterscheidung der Strukturmodelle anhand von Röntgendaten (siehe Kapitel 10.4) nicht möglich war. Die Auswertung dieser Daten wurde durch die Verunreinigung der Proben mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erschwert, da die Reflexe dieser Nebenphase zum einen eine deutlich höhere relative Intensität im Vergleich zu Röntgenuntersuchungen aufwiesen und zum anderen

wegen der geringeren Auflösung stärker mit den Reflexen von  $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  überlappten. Aufgrund dieser Reflexüberlappung wurde auf eine Verfeinerung der Atomkoordinaten von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowie der Gitterparameter beider Verbindungen verzichtet.

Für alle drei Modelle wurden Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronendaten durchgeführt. Dabei wurden die Reflexe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einem LeBail-Fit mit  $F_c$ -gewichteten Intensitäten angepasst. Diese Verfeinerungen deuteten auf geringe Mengen eines weiteren Nebenprodukts hin. Die erwähnte Reflexüberlappung verhinderte aber eine Charakterisierung dieser Verbindung.

**Tabelle 10-2. Kristallographische Daten von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und Details der Rietveld-Verfeinerungen mit Neutronendaten; Standardabweichungen in Klammern.**

	<i>Cmcm</i>	<i>Pbcn</i>
Gitterparameter* / Å	$a = 14,3902$ $b = 5,3433$ $c = 4,83256$	$a = 14,3904$ $b = 5,34336$ $c = 4,83259$
Detektorposition ( $2\theta$ ) / °		154,4
Temperatur / K		293(2)
Beobachtete Reflexe	1637	2322
Verfeinerte Parameter		
Atomparameter	9	11
Profilparameter	2 (verknüpft mit $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Parametern)	2
Andere Parameter	5	5
Restraints	7	4
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 10 Parametern	
Profilfunktion	W. I. F. David <sup>[297]</sup>	
$R_p / wR_p$	0,0331 / 0,0461	0,0298 / 0,0413
$R_p / wR_p$ (ohne Untergrund)	0,0356 / 0,0528	0,0319 / 0,0486
$R_{\text{F}}^2$	0,05255	0,02080
GooF	2,63	2,36

\* aus Röntgendaten

Die Auswertung der Neutronendaten ergab analog zu den Röntgendaten eine Tendenz für das Strukturmodell in der Raumgruppe *Pbcn*. Allerdings kann ein gewisser Grad an Fehlordnung z.B. in Form einer Stapelfehlordnung der Schichten, wie sie durch die diffusen Streifen auf den Elektronenbeugungsaufnahmen vieler Kristallite angedeutet wird (siehe Abbildung 10-14), anhand der Neutronendaten nicht ausgeschlossen werden. In Tabelle 10-2 sind deshalb neben den kristallographischen Daten und den Details der Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells in *Pbcn* auch die Daten für das fehlgeordnete Modell in *Cmcm* zusammengefasst. Während der Verfeinerungen wurden die Abstände Si-N und Si-O analog zur Auswertung der Röntgendaten (siehe Kapitel 10.4) festgehalten und für

alle Atome die isotropen Auslenkungsparameter gleichgesetzt. Diese sind neben den verfeinerten Atomkoordinaten im Anhang (siehe Kapitel 17.4) aufgelistet.

### 10.6 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie

Das <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum des Oxonitridosilicats BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> weist ein einzelnes scharfes Signal bei -52,8 ppm (siehe Abbildung 10-9) auf.<sup>[18]</sup> Dieses Spektrum bestätigt die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Strukturmodelle für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. So liegt zum einen die chemische Verschiebung im gleichen Bereich wie die Verschiebung der SiON<sub>3</sub>-Tetraeder des Q<sup>3</sup>-Typs in MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) (Ca: -50 bis -54 ppm; Sr: -54,5 ppm).<sup>[175,302]</sup> Zum anderen deutet die schmale Halbwertsbreite des Signals auf die Existenz einer einzelnen Si-Umgebung in der Struktur hin.

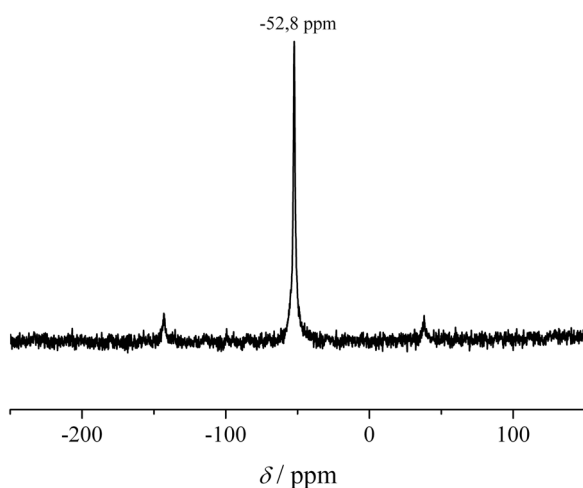


Abbildung 10-9. <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum einer BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Probe.<sup>[18]</sup>

### 10.7 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Da eine Unterscheidung der Leichtatompositionen anhand der Röntgen- oder Neutronendaten nicht eindeutig möglich war, wurden MAPLE-Rechnungen<sup>[214,215,255]</sup> für die einzelnen Strukturmodelle durchgeführt. Diese ermöglichten eine Beurteilung der einzelnen Modelle anhand der berechneten Gitterenergie. Die Rechnungen basierten dabei auf den geordneten Strukturmodellen, die bei der Verfeinerung der Röntgen- und Neutronendaten erhalten wurden (siehe Kapitel 10.4 und 10.5), wobei kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Polytypen festgestellt werden konnte. Das Strukturmodell in *Cmc*2<sub>1</sub> ergab zwar ein marginal besseres Ergebnis, dieser Unterschied ist aber nicht signifikant, da die exakten MAPLE-Werte stark von den genauen Positionen der O- und N-Atome beeinflusst werden. Aufgrund von Reflexüberlappungen konnten diese Lagen aber nicht mit sehr hoher Präzision bestimmt werden. In Tabelle 10-3 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammenge-

fasst, die auf den Strukturmodellen der Röntgendaten basieren. Diese verdeutlichen die nur minimalen Unterschiede zwischen den beiden Strukturmodellen.

**Tabelle 10-3. Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] für die beiden geordneten  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Strukturmodelle in den Raumgruppen  $Cmc2_1$  und  $Pbcn$ .  $\Delta$ : Differenz.**

	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{O}^{[1]2-}$	$\text{N}^{[3]3-}$	Gesamt-MAPLE	$\Delta$
$Cmc2_1$	1855	9483	2172	6243	37652	0,03%
$Pbcn$	1843	9513	2175	6237	37695	0,14%

Gesamt-MAPLE ( $0,5 \text{ Ba}_2\text{SiO}_4 + 0,5 \text{ Si}_3\text{N}_4$ ):  $37642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

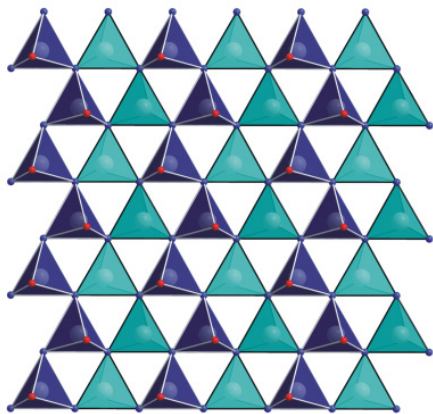
Typische partielle MAPLE-Werte [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]:  $\text{Ba}^{2+}$ : 1500 - 2000;  $\text{Si}^{4+}$ : 9000 - 10200;  $\text{O}^{[1]3-}$ : 2050 - 2800;  $\text{N}^{[3]3-}$ : 5200 – 6300.<sup>[302]</sup>

Während der Strukturbestimmung wurde angenommen, dass die O-Atome terminal an die Si-Atome ( $\text{O}^{[1]}$ ) gebunden sind, während die N-Atome die dreifach verbrückenden Positionen besetzen ( $\text{N}^{[3]}$ ). Diese Annahme, die einerseits den Pauling-Regeln entspricht und andererseits auf der strukturellen Ähnlichkeit der Ba-Verbindung zu den anderen Sionen  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ )<sup>[75,175,176]</sup> basiert, wurde durch die MAPLE-Rechnungen bestätigt. Bei einer Variation der O- und N-Verteilung weichen die partiellen MAPLE-Werte deutlich von den charakteristischen Werten für diese Atome ab. Darüber hinaus ergeben sich für derartige Besetzungsmodelle größere Differenzen  $\Delta$  zwischen den berechneten Gesamt-MAPLE-Werten und dem Referenzwert, der sich aus den Werten für  $0,5 \text{ Ba}_2\text{SiO}_4$  und  $0,5 \text{ Si}_3\text{N}_4$  zusammensetzt.

## 10.8 Kristallstrukturbeschreibung

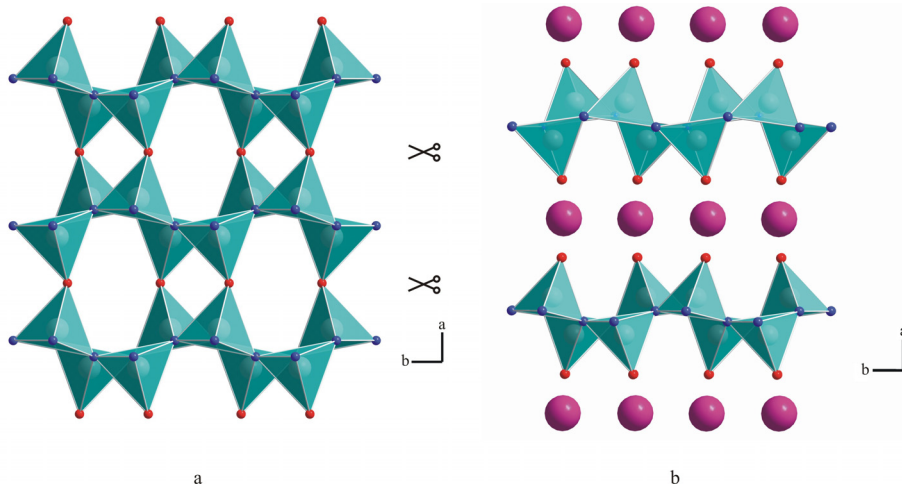
### 10.8.1 Idealisiertes Strukturmodell

Da die Strukturbestimmung eine Tendenz für das Strukturmodell in der Raumgruppe *Pbcn* aufwies, wird zunächst auf diese Stapelvariante eingegangen. Die hochkondensierten Dreieringschichten dieser Schichtstruktur, die lediglich eine Ba- und eine Si-Lage enthält, sind ausschließlich aus eckenverknüpften SiON<sub>3</sub>-Tetraedern des Q<sup>3</sup>-Typs aufgebaut.



**Abbildung 10-10.** Hochkondensierte Silicatschicht in Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, aufgebaut aus 2-2-Zick-Zack-Ketten. Zur Hervorhebung der up-down-Folge sind die nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau, die nach unten zeigenden türkis dargestellt. (Si: grau, N: blau, O: rot).

Gemäß den Pauling-Regeln werden dabei jeweils drei Si-Tetraederzentren durch ein gemeinsames N-Atom (N<sup>[3]</sup>) verknüpft, während die O-Atome (O<sup>[1]</sup>) terminal gebunden sind. Die up-down-Folge der Tetraeder gleicht dem Schichtaufbau im Sinoit Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (siehe Abbildung 10-10),<sup>[273,274]</sup> bei dem die Silicatschichten über gemeinsame O-Atome zu einem Netzwerk verknüpft sind, während sie in BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> durch Schichten aus Ba-Atomen voneinander getrennt werden (siehe Abbildung 10-11).



**Abbildung 10-11.** Gesamtstruktur von Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (a) und BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (b) mit Blickrichtung entlang [001]. (Ba: pink, Si: grau, N: blau, O: rot).

Die beiden geordneten Strukturmodelle für  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stapelfolge der Dreierlingschichten. In der bevorzugten Raumgruppe  $Pbcn$  sind aufeinander folgende Schichten gegeneinander um  $180^\circ$  gedreht (siehe Abbildung 10-13).

Dabei werden die Ba-Atome durch O- und N-Atome benachbarter Silicatschichten in Form eines zweifach überkappten Quaders umgeben (siehe Abbildung 10-12). Daraus resultiert die Koordinationszahl  $8 + 2$ .

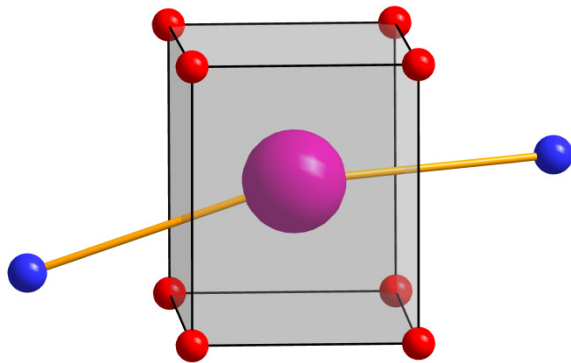


Abbildung 10-12. Koordination der  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen in  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

Im MDO-Polytyp mit der Raumgruppe  $Cmc2_1$  sind die hochkondensierten Dreierlingschichten hingegen deckungsgleich gestapelt (siehe Abbildung 10-13). Diese Änderung hat wegen der Pseudosymmetrie der Si-O-Teilstruktur aber keinen Einfluss auf die Koordination der Ba-Atome.

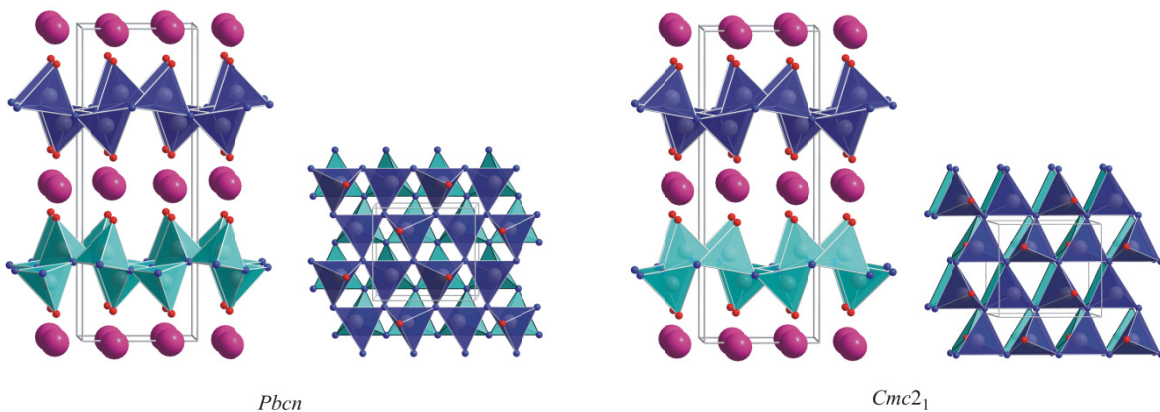


Abbildung 10-13. Gesamtstrukturen und Aufsichten auf die Silicatschichten zur Verdeutlichung der unterschiedlichen MDO-Polytypen für  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  in den Raumgruppen  $Pbcn$  und  $Cmc2_1$ . (Ba: pink, Si: grau, N: blau, O: rot).

### 10.8.2 Realstruktureffekte

Zahlreiche Elektronenbeugungsaufnahmen wiesen diffuse Streifen entlang  $a^*$  auf (siehe Abbildung 10-14), die auf eine Stapelfehlordnung in der Struktur von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> hindeuten. Diese Effekte veränderten sich durch das Tempern der Proben nicht und konnten auch bei Eu<sup>2+</sup>-dotierten Proben beobachtet werden. Bei der Strukturbestimmung der entsprechenden Eu- bzw. Sr-Verbindungen wurden ebenfalls bemerkenswerte Fehlordnungen festgestellt.<sup>[75,176]</sup>

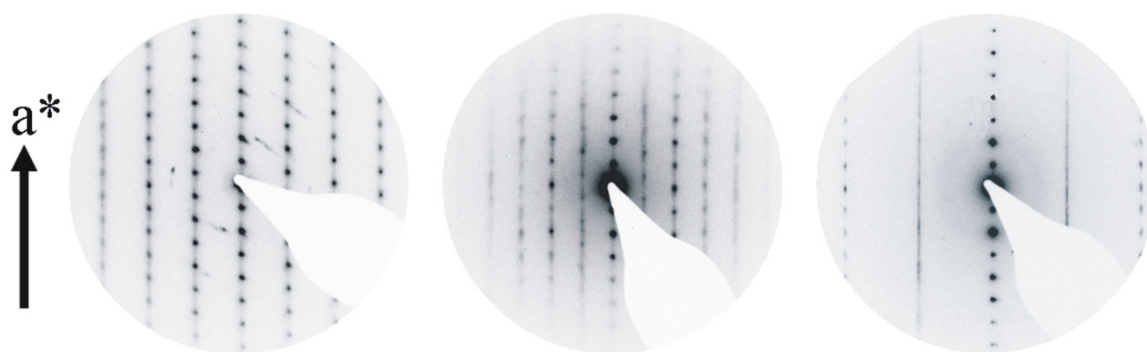


Abbildung 10-14. Elektronenbeugungsaufnahmen mit diffusen Streifen entlang  $a^*$ .

Für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entsprechen die Modelle in den Raumgruppen *Pbcn* und *Cmc*2<sub>1</sub> zwei unterschiedlichen Stapelfolgen der Silicatschichten. Berechnungen zur Bestimmung der Gitterenergien (MAPLE)<sup>[214,215,255]</sup> ergaben für beide Strukturmodelle annähernd identische Ergebnisse. Dies bekräftigt die Tendenz zur Ausbildung von Domänen beider Polytypen. Nimmt man nun einen hohen Grad an Fehlordnung an, so entspricht die gemittelte Struktur eines fehlgeordneten Kristalls dem Strukturmodell in der Raumgruppe *Cmcm* (siehe Abbildung 10-15). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen deuten aber auf eine Dominanz des Modells in *Pbcn* hin.

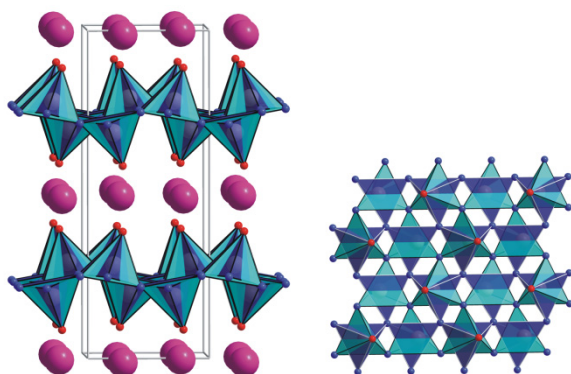
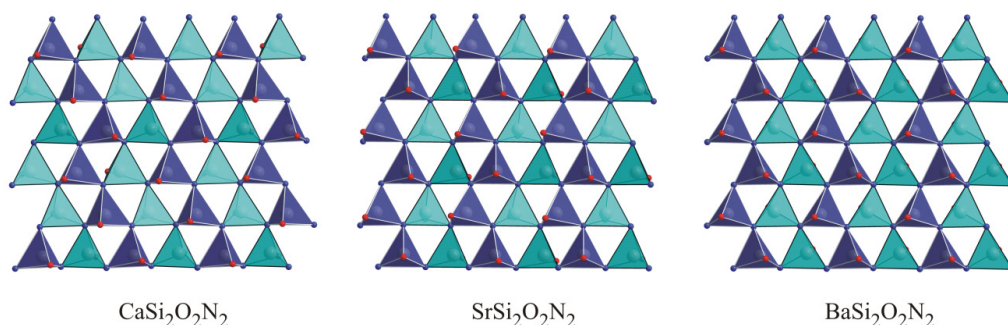


Abbildung 10-15. Gesamtstruktur und Aufsicht auf die Superpositionsstruktur einer einzelnen Dreieringschicht zur Verdeutlichung der Fehlordnung der N-Atome im *Cmcm*-Strukturmodell für BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. (Ba: pink, Si: grau, N: blau, O: rot).

Die Realstruktur der Verbindungen  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  könnte zusätzlich eine lokale Fehlordnung bezüglich der up-down-Folge der Tetraeder in den einzelnen Silicatschichten aufweisen. Die bisherigen Untersuchungen ergaben zwar keine Hinweise auf diesen Effekt, können ihn in beschränktem Ausmaß aber nicht ausschließen.

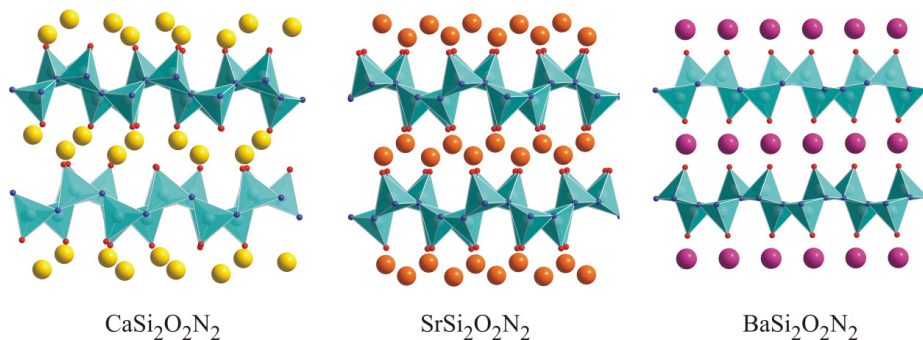
### 10.9 Vergleich mit $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ )

Die Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist relativ ähnlich zu den Schichtstrukturen der entsprechenden Ca-, Sr- und Eu-Verbindungen.<sup>[75,175,176]</sup> Im folgenden Vergleich wird lediglich auf das Ca- und Sr-Oxonitridosilicat eingegangen, da das Eu-Sion abgesehen vom Fehlordnungsgrad isotyp zu  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist.



**Abbildung 10-16.** Vergleich der hochkondensierten Schichten in  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Zur Verdeutlichung der up-down-Folge der  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder wurden die nach oben zeigenden Tetraeder dunkelblau, die nach unten zeigenden türkis eingezeichnet. (Si: grau, N: blau, O: rot).

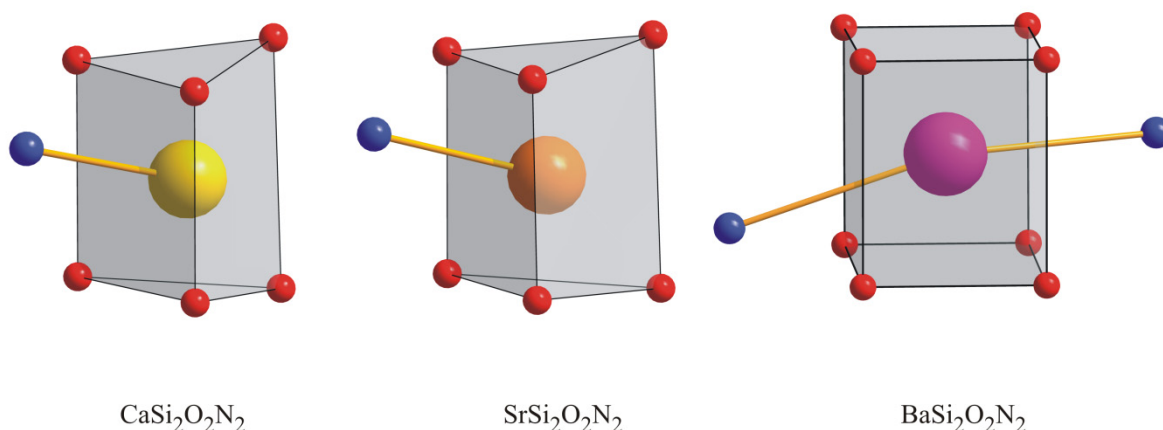
In allen drei Strukturen werden die schichtartig angeordneten Metallionen  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) durch Silicatschichten voneinander getrennt, die ausschließlich aus  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern des  $\text{Q}^3$ -Typs aufgebaut sind. Das Muster, das durch die up-down-Folge der miteinander verknüpften Tetraeder entsteht, ist für die Sr- und Ba-Verbindung gleich. So sind diese Schichten in beiden Verbindungen aus alternierenden Zweier-Zweier-Zick-Zack-Ketten aufgebaut, während  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Dreier-Zweier-Zick-Zack-Ketten aufweist (siehe Abbildung 10-16).



**Abbildung 10-17.** Vergleich der Kristallstrukturen von  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). (Ca: gelb, Sr: orange, Ba: pink, Si: grau, N: blau, O: rot).



Allerdings sind die Silicatschichten in der Sr- und Ba-Verbindung unterschiedlich gestapelt. In SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> sind sie bezüglich der Lage der O-Atome etwas gegeneinander verschoben, wohingegen die nicht verknüpften Tetraederspitzen in der Ba-Verbindung exakt übereinander liegen (siehe Abbildung 10-17). Dadurch ergibt sich für die Ba<sup>2+</sup>-Ionen ein größeres Koordinationspolyeder (Koordinationszahl 8 + 2). Wie bereits in Kapitel 10.8.1 beschrieben, werden diese Ionen von jeweils 8 O-Atomen benachbarter Silicatschichten umgeben, wodurch als Koordinationspolyeder ein Quader resultiert. Dieses wird an zwei gegenüberliegenden Seiten von N-Atomen überkappt (siehe Abbildung 10-18). Aufgrund der Verschiebung der Silicatschichten werden die Sr<sup>2+</sup>-Ionen in SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> von lediglich 6 O-Atomen in Form eines verzerrten trigonalen Prismas umgeben, das auf einer Seite durch ein N-Atom überkappt wird. Diese Koordination (Koordinationszahl 6 + 1) entspricht in etwa der Umgebung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der entsprechenden Ca-Verbindung (siehe Abbildung 10-18).



**Abbildung 10-18.** Koordination der Ca-, Sr- und Ba-Atome in MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba). (Ca: gelb, Sr: orange, Ba: pink, N: blau, O: rot).

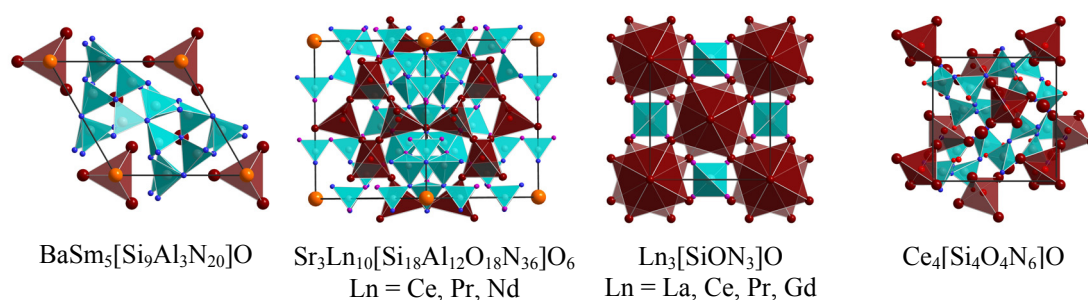
Die in Kapitel 10.1 erwähnten Unterschiede bezüglich der Halbwertsbreiten der Emissionsbanden von MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) lassen sich anhand der Anzahl der Kationenlagen in den drei Verbindungen erklären. So findet man in der Ca-Verbindung 6 Ca-Lagen und im entsprechenden Sr-Oxonitridosilicat 4 Sr-Lagen, wohingegen in BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> lediglich eine Ba-Lage beobachtet werden konnte. Letzteres weist die schmalste Emissionsbande dieser Verbindungen mit einer Halbwertsbreite von etwa 35 nm auf.<sup>[54]</sup> Die Lumineszenzeigenschaften der drei Oxonitridosilicate sind damit im Einklang mit den bestimmten Kristallstrukturen.



11  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) – ein Sialon mit einem Netzwerk aus  $\text{OLa}_4$ -Tetraedern

### 11.1 (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit kationischen Komplexen

Der Einbau von zusätzlichen Anionen (z.B. OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup>) in die Kristallstruktur ist bei klassischen Oxosilicaten keine Seltenheit. Desweiteren sind aber auch bei den Verbindungsklassen der (Oxo)nitrido(alumo)silicate einige Strukturen bekannt, die neben der anionischen Silicateilstruktur weitere Anionen enthalten. Es handelt sich dabei meist um Halogenid- oder Oxid-Ionen, die an der Koordination der Kationen der Verbindung beteiligt sind. In diesem Zusammenhang wurden die Kristallstrukturen der (Oxo)nitrido(alumo)silicate  $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$  (Ln = Nd, Er, Yb, Dy;  $0 \leq x \leq 3$ ;  $0 \leq y \leq 3$ ),<sup>[320]</sup>  $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ ,<sup>[146]</sup>  $\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$  (Ln = La, Ce, Pr, Gd),<sup>[153,154]</sup>  $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ ,<sup>[321]</sup>  $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ ,<sup>[157]</sup>  $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$  ( $x \approx 0,2$ ;  $y \approx 0,4$ ),<sup>[157]</sup>  $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$  ( $x \approx 0,4$ ),<sup>[157]</sup>  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$  (Ln = Ce, Pr, Nd),<sup>[216]</sup>  $\text{La}_{13}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_9\text{N}_{39}]\text{O}_6$ ,<sup>[322]</sup>  $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$  (Ln = Ce, Pr, Nd) ( $x \approx 0,2$ ),<sup>[323]</sup>  $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$  ( $x \approx 1$ )<sup>[324]</sup> und  $\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$  (Ln/X: Ce/Br, Nd/Br, Nd/Cl)<sup>[164]</sup> aufgeklärt. Die zusätzlichen Anionen werden in diesen Strukturen von Seltenerd- oder Erdalkalimetallionen koordiniert. Häufig wird dabei eine tetraedrische Koordination beobachtet. Daneben treten aber auch Oktaeder (z.B. in  $\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$  (Ln = La, Ce, Pr, Gd))<sup>[153,154]</sup> oder trigonale Bipyramiden (z.B. in  $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ )<sup>[321]</sup> als Koordinationspolyeder auf. Diese Polyeder werden zum Teil über gemeinsame Ecken zu Strängen oder Netzwerken verknüpft. In Abbildung 11-1 sind einige Kristallstrukturen der oben genannten Verbindungen exemplarisch dargestellt.



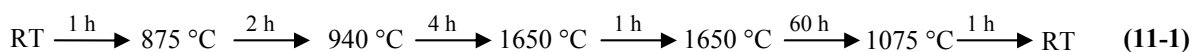
**Abbildung 11-1. Beispiele für Kristallstrukturen mit oxozentrierten kationischen Komplexen  $[\text{OM}_x]^n$  (dunkelrot). Die  $(\text{Si,Al})(\text{N,O})_4$ -Tetraeder sind türkis eingefärbt.**

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) ein weiteres Gerüstsilon mit  $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Komplexen synthetisiert und charakterisiert werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist isotyp zu den Oxonitridoalumosilicaten

$\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}]\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),<sup>[216]</sup> die die ersten Vertreter dieses Strukturtyps darstellen.

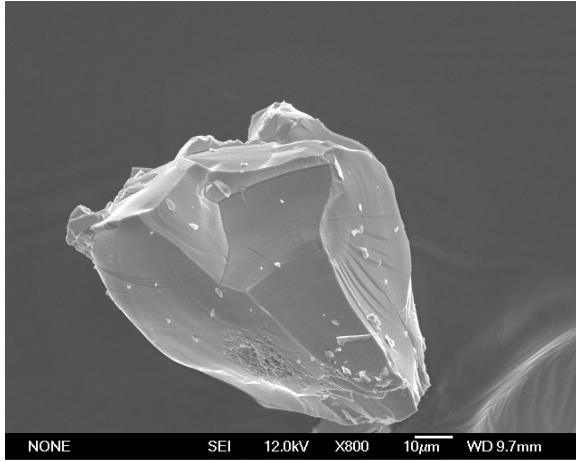
## 11.2 Synthese und EDX-Analyse

Die Synthese des Sialons  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) erfolgte in Anlehnung an die Darstellung von  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )<sup>[216]</sup> ausgehend von 0,72 mmol (106,4 mg)  $\text{SrCO}_3$ , 1,48 mmol (60,5 mg)  $\text{AlN}$ , 0,50 mmol (79,0 mg)  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  (siehe Kapitel 6.4) und 0,75 mmol (118,2 mg) La in Form von Spänen. Nach dem Verreiben der Edukte in einem Achatmörser unter Argonatmosphäre in einer Glovebox wurde das Gemenge in einen Wolframtiegel überführt. Die Umsetzung erfolgte in einem Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre nach dem in (11-1) angegebenen Temperaturprogramm.



Das Sialon fiel bei dieser Synthese neben einer farblosen und einer hellgelben Substanz in Form von dunkelroten Kristallen an, wobei die Kristalle sowohl fest am Tiegelmaterial hafteten als auch mit den Nebenprodukten verwachsen waren. Eine mechanische Trennung der Phasen war nur schwer möglich. Während die farblose Verbindung bislang nicht weiter charakterisiert wurde, handelt es sich bei der gelben Substanz um ein Sialon, das isotyp zu  $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ <sup>[165]</sup> kristallisiert.

Das Auftreten von Nebenprodukten konnte durch Zugabe von 500 mg  $\text{SrCl}_2$  als Flux beeinflusst werden. So entstanden bei diesen Versuchen überwiegend einzelne Kristalle von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ), die verhältnismäßig leicht vom Tiegelmaterial gelöst werden konnten sowie eine farblose, pulverförmige Substanz als Nebenprodukt. Diese konnte größtenteils durch das Waschen der Proben mit heißer 12 %iger  $\text{HCl}$  abgetrennt werden. Letzte Verunreinigungen wurden durch mechanisches Sortieren der charakteristisch gefärbten Kristalle entfernt.



**Abbildung 11-2. REM-Aufnahme eines Kristalls von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).**

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Sialons wurden EDX-Messungen an ausgewählten Kristallen (siehe Abbildung 11-2) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Einzelergebnisse von fünf Punktanalysen wurden gemittelt (berechnet  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) (in At%) Sr: 1,8; La: 11,6; Si: 24,7; Al: 6,2; O: 11,0; N: 44,6; gefunden (in At%): Sr: 1,8(3); La: 11,9(8); Si: 22(2); Al: 6,6(5); O: 14(2); N: 44(4)). Durch Rundung dieser Ergebnisse ist es möglich, eine Summenformel für die Verbindung anzugeben, die eine Ausordnung der Si- und Al-Atome auf die Tetraederzentren erlauben würde.

### 11.3 Röntgenographische Charakterisierung

#### 11.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $I \bar{4}3m$  gelöst und anschließend verfeinert. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur der Daten konvergierte die Verfeinerung gegen  $R1 = 0,0232$  und  $wR2 = 0,0488$  (alle Daten).

Da die Si- und Al-Atome sowie O- und N-Atome mit Röntgenbeugungsexperimenten nicht unterschieden werden können, wurden für die Verteilung dieser Atome auf die entsprechenden Lagen sechs verschiedene Modelle (siehe Kapitel 11.7) abgeleitet. Diese basieren auf dem Ergebnis der Neutronenbeugungsexperimente an  $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ .<sup>[216,325]</sup> Dort wurde eine Ausordnung der Leichtatome beobachtet und die Ausordnung der Si- und Al-Atome auf die Tetraederzentren mit MAPLE-Rechnungen belegt. Bereits die Synthese und Charakterisierung der isotypen Verbindung  $\text{La}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_{39}$ <sup>[322]</sup> zeigte aber, dass diese Materialien eine gewisse Phasenbreite aufweisen. Für dieses Sialon wurde zwar ebenfalls eine analoge Ausordnung der Si- und Al-Atome postuliert, dafür musste aber eine der

beiden zweifach verbrückenden Leichtatompositionen mit (N,O)-Atomen zum Erhalt der Ladungsneutralität mischbesetzt werden.

Nachdem die MAPLE-Rechnungen für die sechs möglichen Strukturmodelle des Sialons  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) (siehe Kapitel 11.7) weder eine mögliche Ausordnung der Si- und Al- bzw. der O- und N-Atome favorisieren und eine derartige Fehlordnung häufig bei Sialonen beobachtet wird, die unter den oben genannten Bedingungen synthetisiert wurden (siehe Kapitel 11.2), wurde der Verfeinerung eine Mischbesetzung aller Tetraederzentren sowie der beiden zweifach verbrückenden Leichtatompositionen gemäß den Ergebnissen der EDX-Messungen zugrunde gelegt. Eine Mischbesetzung dieser Lagen ist auch aufgrund der Phasenbreite der Verbindungen wahrscheinlich. Die kristallographischen Daten sowie die Details dieser Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 11-1 zusammengefasst.

**Tabelle 11-1. Kristallographische Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung für das Sialon  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

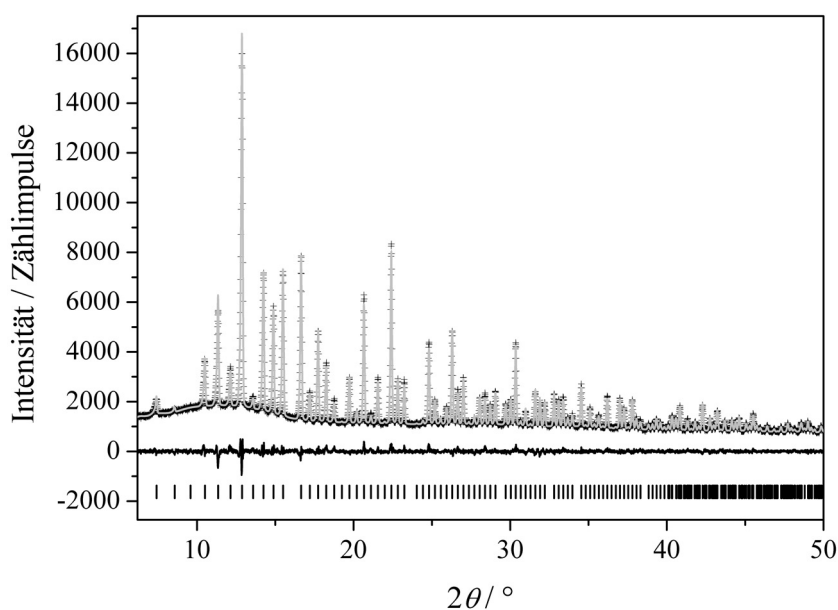
Summenformel	$\text{Sr}_{1,7}\text{La}_{11,3}\text{Si}_{24}\text{Al}_6\text{O}_{10,7}\text{N}_{43,3}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3332,51
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I \bar{4}3m$ (Nr. 217)
Gitterparameter / Å	$a = 13,4236(16)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2418,8(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,576
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	12,400
F(000)	3023
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,05 x 0,04 x 0,04
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung $\lambda$ , Monochromator	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å); Graphit
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$6,1 \leq 2\theta \leq 60,9$
Gemessene Reflexe	12804
Symmetrieunabhängige Reflexe	712
Absorptionskorrektur	numerisch (X-RED 32; <sup>[235]</sup> X-SHAPE <sup>[236,237]</sup> )
Anzahl der verfeinerten Parameter	52
Flack-Parameter	-0,04(2)
GooF	1,046
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0207$ , $wR2 = 0,0482$
alle Daten	$R1 = 0,0232$ , $wR2 = 0,0488$
Max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,537 / -0,629

### 11.3.2 Rietveld-Verfeinerung

Zur Bestätigung des bei der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturmodells sowie zur Überprüfung der Phasenreinheit der mechanisch sortierten Probe für die weitere Charakterisierung der Verbindung mit Hilfe von IR-Spektroskopie (siehe Kapitel 11.6), <sup>29</sup>Si- und <sup>27</sup>Al-Festkörper-NMR-Messungen (siehe Kapitel 11.8) sowie zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften (siehe Kapitel 11.4) wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten mit Hilfe des Programmpakets TOPAS<sup>[249]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde ein Teil der für die Untersuchungen verwendeten Probe unter Aceton fein verrieben und in eine Glaskapillare mit 0,2 mm Durchmesser gefüllt. Die Aufnahme des Pulverdiffraktogramms erfolgte an einem STOE STADI P-Diffraktometer (Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung) in Debye-Scherrer-Geometrie. Als Startmodell für die Verfeinerung wurde das Ergebnis der Einkristallstrukturbestimmung verwendet. Neben den Atomkoordinaten konnten auch die isotropen Auslenkungsparameter verfeinert werden. Letztere wurden dabei allerdings für die Lage (La,Sr)(1) gekoppelt und für alle Leichtatompositionen vereinheitlicht. Für die Besetzungsfaktoren der mischbesetzten (La,Sr)- sowie der (N,O)-Positionen wurden die Werte der Einkristallstrukturbestimmung übernommen und nicht verfeinert. Die Auswertung des Diffraktogramms bestätigt nicht nur die Isotypie der SrLa-Verbindung zu den bekannten Oxonitridoalumosilicaten Sr<sub>3</sub>Ln<sub>10</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub> (Ln = Ce, Pr, Nd),<sup>[216]</sup> sondern auch die Phasenreinheit der Probe im Rahmen des üblichen Fehlerbereichs. Neben den kristallographischen Daten sind auch die Details dieser Rietveld-Verfeinerung in Tabelle 12-1 zusammengefasst. Die Profilanpassung ist in Abbildung 12-6 dargestellt.

**Tabelle 11-2. Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung; Standardabweichungen in Klammern.**

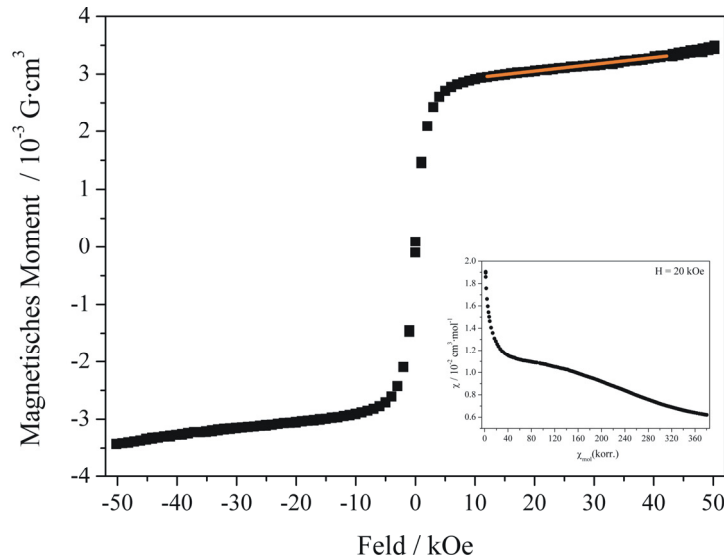
Summenformel	$\text{Sr}_{1,7}\text{La}_{11,3}\text{Si}_{24}\text{Al}_6\text{O}_{10,7}\text{N}_{43,3}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I \bar{4}3m$ (Nr. 217)
Gitterparameter / Å	$a = 13,4068(13)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2409,8(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	4,592
Strahlung	Mo-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 0,70930$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$6,2 \leq 2\theta \leq 50$
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 36 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p$ / $wR_p$	0,0270 / 0,0340
GooF	1,331

**Abbildung 11-3. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.**

#### 11.4 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der Valenz von Lanthan in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) wurden magnetische Messungen an dieser Verbindung durchgeführt. Für die hierfür verwendete Probe (67,66 mg) wurden charakteristisch gefärbte Kristalle mechanisch aussortiert und die Reinheit der erhaltenen Probe mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt (siehe Kapitel 11.3.2).





**Abbildung 11-4. Magnetismus der sortierten Probe in Abhängigkeit vom Feld bei 300 K sowie deren Suszeptibilität.**

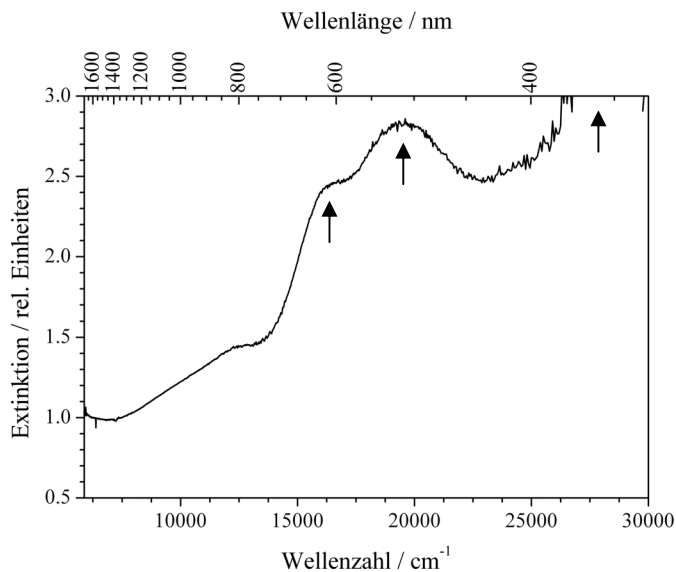
Diese Probe zeigte ferromagnetisches Verhalten im Temperaturbereich von 1,8 bis 380 K. Eine Hysteresemessung ist in Abbildung 11-4 dargestellt. Das ferromagnetische Verhalten stammt vermutlich von einer Verunreinigung der als Edukt eingesetzten La-Späne. Nachdem ICP-AAS-Analysen dieser Späne einen Fe-Gehalt von 0,06 Gew% ergaben und bereits ferromagnetische Fe-oxide sowie Fe-haltige Silicatgläser bekannt sind, ist eine marginale Verunreinigung der Probe mit einer oder mehrerer dieser Verbindungen naheliegend. Das gemessene ferromagnetische Sättigungsmoment könnte somit auf einen Fe-Gehalt der Probe von 0,02 Gew% zurückgeführt werden.

Befand sich die ferromagnetische Verunreinigung in Sättigung (ab ca. 20 kOe), zeigte die Probe weitgehend temperaturunabhängigen Magnetismus, welcher durch Überlagerung einer diamagnetischen Probe mit einer ferromagnetischen Verunreinigung beschrieben werden kann. Demnach beträgt die Oxidationsstufe von Lanthan im Sialon +III. Die rote Farbe der Kristalle ist folglich nicht auf den teilweisen Einbau von  $\text{La}^{2+}$ -Ionen zurückzuführen.

## 11.5 UV-Vis-NIR-Messungen

Da anhand der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften eine Anwesenheit von  $\text{La}^{2+}$ -Ionen als Ursache für die charakteristische rote Farbe der Kristalle des Oxonitridoalumosilicats  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) ausgeschlossen werden konnte, wurden UV-Vis-NIR-Messungen zur Analyse der Farbigkeit an Einkristallen dieser Ver-

bindung durchgeführt. Eines der dabei erhaltenen Spektren ist in Abbildung 11-5 dargestellt.



**Abbildung 11-5. UV-Vis-NIR-Spektrum eines charakteristisch gefärbten Einkristalls von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).**

Es zeigte sich, dass diese Verbindung über den gesamten Messbereich absorbiert, wobei diese Absorption zunächst stetig zunimmt, ehe sie bei etwa  $15000\text{ cm}^{-1}$  sprunghaft ansteigt. Dabei handelt es sich um den ersten von insgesamt drei beobachteten charge transfer-Übergängen (mit  $\uparrow$  in Abbildung 11-5 gekennzeichnet). Die beiden weiteren treten bei etwa  $19550\text{ cm}^{-1}$  und oberhalb von  $26600\text{ cm}^{-1}$  auf.

Für eine Zuordnung der Übergänge wurde die elektronische Struktur eines vereinfachten Strukturmodells für  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) mit Hilfe des Programmpakets WIEN2K<sup>[326]</sup> berechnet. Bei dieser Vereinfachung ging man von einer Verteilung der Si- und Al-Atome sowie der O- und N-Atome analog zu  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  (Ln = Ce, Pr, Nd)<sup>[289]</sup> sowie von einer vollständigen Besetzung der (La,Sr)(1)-Lage mit  $\text{La}^{3+}$ -Ionen aus. Dies hatte zur Folge, dass die berechnete Struktur zwei Elektronen mehr enthielt, als die tatsächliche. Daher wurde die Fermi-Energie entsprechend angepasst. Zur Berechnung der elektronischen Struktur des in Kapitel 11.9 beschriebenen Strukturmodells wäre hingegen ein mehrstufiger Symmetrieabbau nötig gewesen. Infolge der damit verbundenen höheren Anzahl an kristallographisch unabhängigen Lagen wäre eine Berechnung der Bandstruktur innerhalb einer angemessenen Zeit nicht möglich gewesen.

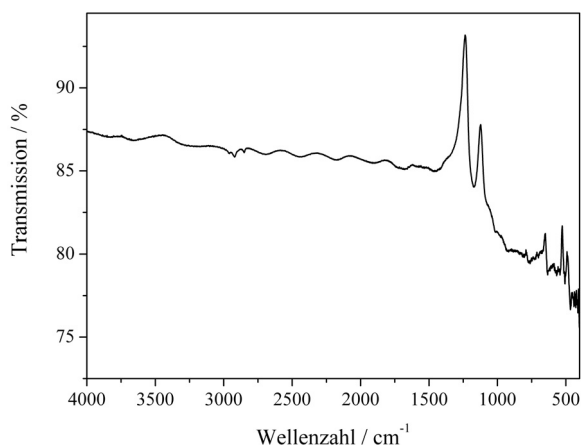
Mit Hilfe der für das vereinfachte Strukturmodell erhaltenen Bandstruktur kann allerdings lediglich der CT-Übergang oberhalb  $26600\text{ cm}^{-1}$  erklärt werden, der zwischen besetzten N-Zuständen und unbesetzten La-Zuständen stattfindet. Übergänge mit kleinerer Energiedifferenz als 3 eV können hingegen anhand dieser Berechnungen nicht erklärt

werden. Die hierfür notwendigen Verschiebungen der Bänder auf der Energieskala werden wahrscheinlich durch die Mischbesetzung der Leichtatompositionen sowie der veränderten Besetzung der Tetraederzentren mit Si- und Al-Atomen bedingt.

Ein möglicher Einbau von Fe-Ionen in die Verbindung infolge der Verunreinigung der eingesetzten La-Späne kann anhand der Spektren als Ursache für die rote Farbe der Kristalle ausgeschlossen werden, da keine für Fe charakteristischen d-d-Übergänge beobachtet werden konnten. Desweiteren weisen die Kristalle der reinen La-Verbindung  $\text{La}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_{39}$ <sup>[322]</sup> ebenfalls eine rote Farbe auf.

## 11.6 IR-Spektroskopie

Das aufgenommene IR-Spektrum (siehe Abbildung 11-6) enthält, wie für die Substanzklassen der (Oxo)nitrido(alumo)silicate charakteristisch, nur wenige Informationen über den strukturellen Aufbau der Verbindung. Es ähnelt zwar den bereits bekannten Spektren für die isotypen Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), die in einer CsI-Matrix im Wellenlängenbereich zwischen  $4000$  und  $180\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen wurden.<sup>[287]</sup> Allerdings wurde für  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) eine stärkere Überlappung der Schwingungsbanden beobachtet.



**Abbildung 11-6. IR-Spektrum des Sialons  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).**

So traten in keinem dieser Spektren N-H-Valenzschwingungen im Bereich zwischen  $3500$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf. Analog zur Auswertung der IR-Spektren von  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )<sup>[287]</sup> konnten die für  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) beobachteten Banden den folgenden Baugruppen anhand des jeweiligen charakteristischen Wellenzahlenbereichs zugeordnet werden:  $1170 - 1000\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Al-Streckschwingungen,  $920 - 800\text{ cm}^{-1}$  Si-N-(Si,Al)-Streckschwingungen,  $> 450\text{ cm}^{-1}$  Al-(N,O)-Streckschwingungen.<sup>[287]</sup>

## 11.7 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Da die Verteilung der Si- und Al-Atome auf die Tetraederzentren sowie der O- und N-Atome auf die Leichtatompositionen nicht mit Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt werden konnte, wurden sechs unterschiedliche Modelle aufgestellt. Diese basieren auf den Neutronenbeugungsexperimenten, die für die isotype Verbindung  $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  durchgeführt worden waren<sup>[216]</sup> und eine Ausordnung der Leichtatome zeigten. So ist die Position, die nicht am Aufbau des Silicatgerüsts beteiligt ist, ausschließlich mit O-Atomen besetzt, während die dreifach verbrückenden Lagen des Silicatnetzwerks gemäß den Pauling-Regeln ausschließlich mit N-Atomen besetzt sind. Daneben liegen zwei zweifach verbrückende Positionen vor, von denen jeweils eine dieser Lagen eine vollständige Besetzung mit O- bzw. N-Atomen aufweist. Die Verteilung der Si- und Al-Atome konnte hingegen aufgrund der ähnlichen Streuquerschnitte für Si- (4,149 barn)<sup>[296]</sup> und Al-Atome (3,449 barn)<sup>[296]</sup> mit dieser Methode nicht bestimmt werden. MAPLE-Rechnungen weisen auf eine Ausordnung dieser Atome auf die Tetraederzentren des Silicatnetzwerkes hin.

Mit  $\text{La}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_{39}$ <sup>[322]</sup> und  $\text{BaCe}_{12}\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ <sup>[228]</sup> konnten mittlerweile zwei isotype Verbindungen synthetisiert werden, die eine gewisse Phasenbreite belegen. So erfolgt bei der reinen La-Verbindung der durch die Sr/La-Substitution benötigte Ladungsausgleich durch eine Anpassung des molaren Verhältnisses O/N. Dadurch ist eine vollständige Ausordnung dieser Atome in der Kristallstruktur nicht mehr möglich und es kommt zu einer Mischbesetzung der zweifach verbrückenden O-Lage mit O- und N-Atomen.<sup>[322]</sup> Bei der BaCe-Verbindung hingegen erfolgt der Ladungsausgleich über die Besetzung der Tetraederzentren des Silicatgerüsts. Dabei wurden diese Positionen mit Si- und Al-Atomen gleichmäßig mischbesetzt, da eine Unterscheidung mit den vorliegenden Röntgendaten nicht möglich war. Aufgrund des Si/Al-Verhältnisses muss auch bei einer möglichen Ausordnung mindestens eine dieser Lagen sowohl mit Si- als auch mit Al-Atomen mischbesetzt sein.

Bei der Ableitung der möglichen Strukturmodelle für  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) wurden diese Überlegungen berücksichtigt. Die unterschiedlichen Besetzungen der Tetraederzentren sowie der Leichtatompositionen können Tabelle 11-3 entnommen werden.

**Tabelle 11-3. Modelle für die Besetzung der Tetraederzentren des Silicatgerüsts sowie der Leichtatompositionen in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).**

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5	Modell 6
(Si,Al)(1)	Si	Si	Si	Si	0,8 Si; 0,2 Al	0,8 Si; 0,2 Al
(Si,Al)(2)	Al	Al	Si	Si	0,8 Si; 0,2 Al	0,8 Si; 0,2 Al
(Si,Al)(3)	Si	Si	0,5 Si; 0,5 Al	0,5 Si; 0,5 Al	0,8 Si; 0,2 Al	0,8 Si; 0,2 Al
(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	0,6083 N; 0,3917 O	0,8041 N; 0,1959 O	0,6083 N; 0,3917 O	0,8041 N; 0,1959 O	0,6083 N; 0,3917 O	0,8041 N; 0,1959 O
O(2) <sup>[0]</sup>	O	O	O	O	O	O
(N,O)(3) <sup>[2]</sup>		0,8041 N; 0,1959 O	N	0,8041 N; 0,1959 O	N	0,8041 N; 0,1959 O
N(4) <sup>[3]</sup>	N	N	N	N	N	N
N(5) <sup>[3]</sup>	N	N	N	N	N	N

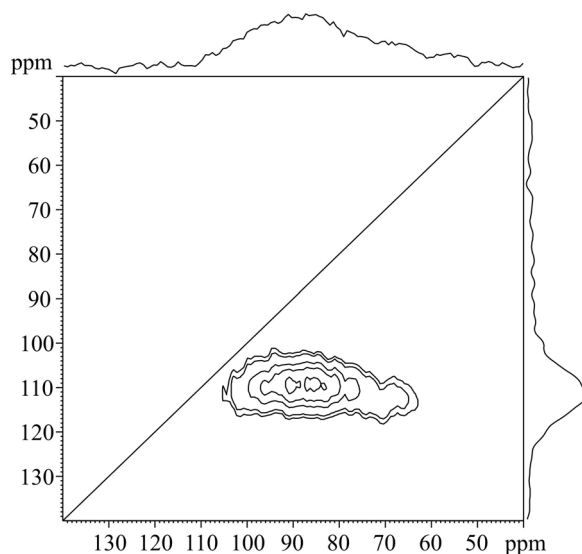
Zur Bestimmung der Si/Al- sowie der O/N-Verteilung in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) wurden für alle sechs Strukturmodelle Rechnungen zur Bestimmung der Gitterenergie (MAPLE-Rechnungen)<sup>[214,215,255]</sup> durchgeführt. Die dabei bestimmten Gesamt-MAPLE-Werte ( $581289 - 582820 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) stimmen hervorragend mit dem Vergleichswert ( $578275 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) überein, der sich aus den Gesamt-MAPLE-Werten für 1,7 SrO, 11,3 LaN, 6 AlN, 6,5  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und 4,5  $\text{SiO}_2$  zusammensetzt. Eine Unterscheidung der Strukturmodelle anhand dieser Werte ist somit nicht möglich.

Betrachtet man die partiellen MAPLE-Werte der einzelnen Atomlagen (siehe Kapitel 17.5.3), so sind diese bei allen Modellen für die Sr(2)- sowie die O(2)-Atome kleiner als der für die jeweilige Atomsorte typische Wertebereich, wobei erstere bereits bei den Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )<sup>[216]</sup> etwas kleiner als die Vergleichswerte waren. Die beobachtete Abweichung für die Sr(2)-Atome ist dabei unabhängig von der exakten Lage. Darüber hinaus liegen bei einer vollständigen Besetzung der (Si,Al)(2)-Position mit Al-Atomen die partiellen MAPLE-Werte dieser Lage etwas oberhalb des charakteristischen Wertebereichs.

Trotz dieser Abweichungen kann aber anhand der Rechnungen keine Tendenz für eine Ausordnung oder Mischbesetzung der Si- und Al- Atome sowie der O- und N-Atome erkannt werden.

## 11.8 Festkörper-NMR-Spektroskopie

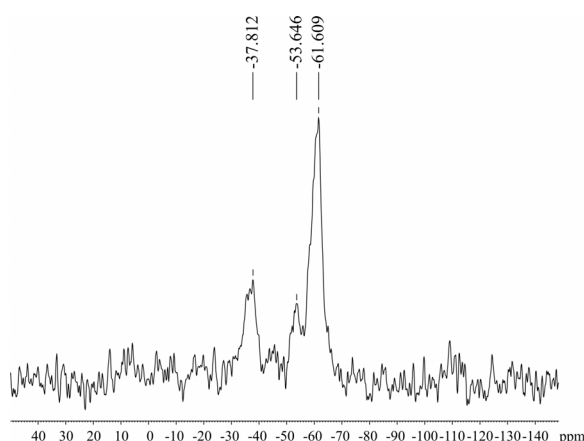
Nachdem eine Unterscheidung der sechs möglichen Strukturmodelle anhand von MAPLE-Rechnungen nicht möglich war, sollte die Nahordnung der Tetraeder mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Messungen bestimmt und dadurch das richtige Strukturmodell ermittelt werden. Hierzu wurde ein Teil der röntgenographisch phasenreinen Probe in einen Rotor mit 2,5 mm Durchmesser gefüllt. Für die Aufnahme des  $^{29}\text{Si}$ -Spektrums wurde eine Wiederholzeit von 1024 s ( $>3T_1$ ) bei einer Rotationsfrequenz von 25 kHz gewählt. Das triple-quantum  $^{27}\text{Al}$ -MQMAS-2D-Spektrum wurde mit einer Dreipulssequenz mit Nullquantenkohärenzfilter<sup>[327]</sup> aufgenommen. Die Wiederholrate betrug hierbei 8 s. Darüber hinaus erfolgte eine rotor-synchronisierte Digitalisierung in der indirekten Dimension. Für eine rein absorptive Linienform wurde eine Phasenzyklisierung nach der States-Methode durchgeführt. Die Auswahl des Kohärenztransferwegs erfolgte anhand eines 48-stufigen Phasenzklus. Sowohl der SOQE-Parameter als auch die isotrope Verschiebung des Signals wurden durch eine Momentanalyse<sup>[304,327]</sup> basierend auf der extrahierten Reihe des MQMAS-Spektrums bestimmt.



**Abbildung 11-7.**  $^{27}\text{Al}$ -MQMAS-2D-Spektrum von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ). Dieses wurde bezüglich der isotropen chemischen Verschiebung und des SOQE-Parameters analysiert ( $\delta_{\text{iso}} = 103,5$  ppm; SOQE = 7,54 MHz).

Das dabei erhaltene  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum (siehe Abbildung 11-7) weist ein breites Signal mit einer isotropen chemischen Verschiebung von 103,5 ppm und einem SOQE-Parameter von 7,54 MHz auf. Obwohl aus der Literatur bereits einige ähnliche Untersuchungen an Sialonen wie z.B.  $\text{Ba}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ ,<sup>[275]</sup>  $\text{La}_{17}\text{Si}_9\text{Al}_4\text{N}_{32-x}\text{O}_x$  ( $x \leq 1$ )<sup>[198]</sup> oder an Li- $\alpha$ -Sialonkeramiken<sup>[305]</sup> bekannt sind, ist eine genaue Zuordnung dieses Signals zu einem oder mehreren bestimmten Tetraedertypen  $\text{AlN}_{4-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) dennoch nicht eindeutig möglich. Gewöhnlich werden Signale erst mit einer chemischen Verschiebung

$\delta_{\text{iso}} > 106$  ppm  $\text{AlN}_4$ -Tetraedern zugeordnet.<sup>[305,328-331]</sup> Allerdings kann es durch den Einfluss der Schwermetallionen der einzelnen Verbindungen zu einer Überlappung der charakteristischen Bereiche für die jeweiligen Tetraederarten kommen. Im Moment existieren in der Literatur noch nicht ausreichend viele Daten, um diesen Einfluss genau quantifizieren zu können. Für die Verbindung  $\text{Li}_{1,0}\text{Si}_{8,5}\text{Al}_{3,5}\text{O}_{2,5}\text{N}_{13,5}$ <sup>[305]</sup> wird über ein Signal mit einer vergleichbaren chemischen Verschiebung (103 ppm) berichtet, das einer  $\text{AlO}_3\text{N}$ -,  $\text{AlON}_3$ - oder  $\text{AlN}_4$ -Umgebung zugeordnet werden könnte.<sup>[305]</sup> Der dazugehörige SOQE-Parameter ist mit 3,0 MHz aber kleiner als bei dem hier durchgeführten Experiment.



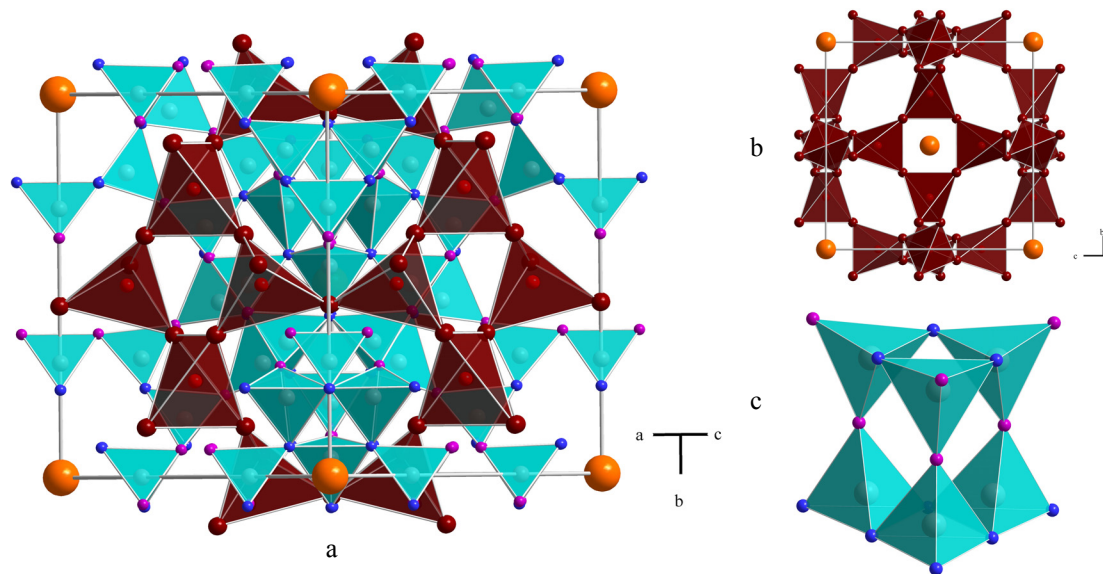
**Abbildung 11-8.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Sialons  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Sialons  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) zeigt drei unaufgelöste Signale mit Maxima bei -61,6, -53,6 und -37,8 ppm (siehe Abbildung 11-8). Erstere könnten eventuell  $\text{SiN}_4$ - und  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern zugeordnet werden, da ähnliche Werte für andere Sr-(Oxo)nitrido(alumo)silicate (z.B. -52 ppm für  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder in  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ , -59,3 ppm für  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder in  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ )<sup>[193,212,287]</sup> beobachtet wurden. Aufgrund der aus der Literatur bekannten Überlappung der typischen Bereiche für die einzelnen Tetraederarten  $\text{SiN}_{4-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) ist aber eine genaue Zuordnung der Signale sowie eine Bestimmung des exakten Verhältnisses der auftretenden Tetraederarten nicht möglich. Erst damit könnten eines oder mehrere Strukturmodelle (siehe Kapitel 11.7) bestätigt oder ausgeschlossen werden.

## 11.9 Kristallstrukturbeschreibung

Die Verbindung  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) ist isotyp zu den Oxonitridoalumosilicaten  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )<sup>[216]</sup> bei denen es sich um die ersten Vertreter dieses Strukturtyps handelt.

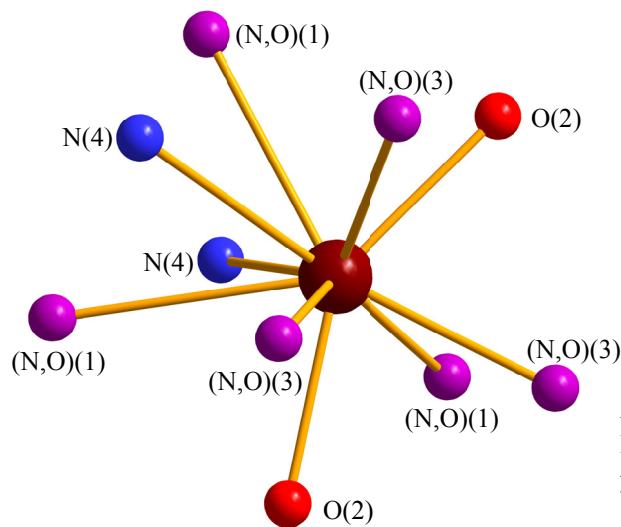
Das Silicatgerüst wird ausschließlich aus eckenverknüpften (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut. Als dominierendes Strukturelement treten dabei zwei eckenverknüpfte Dreieringe auf (siehe Abbildung 11-9c), die eine Sesselkonformation aufweisen. Diese Einheiten werden entweder direkt oder über zusätzliche (Si,Al)(N,O)<sub>4</sub>-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die Bindungslängen (Si,Al)-(N,O)<sup>[2]</sup> (1,671(5) – 1,732(5) Å) und (Si,Al)(N,O)<sup>[3]</sup> (1,748(5) – 1,795(3) Å) hängen dabei von der Verknüpfung des an der Bindung beteiligten Leichtatoms ab. Für beide Bindungsarten liegen die Werte im charakteristischen Bereich für derartige Bindungen. So konnten vergleichbare Abstände in den (Oxo)nitrido(alumo)silicaten Ba<sub>2</sub>Nd<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub> (Si-N<sup>[2]</sup> 1,67(1) – 1,754(12) Å),<sup>[174]</sup> Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O (Si-(N,O)<sup>[2]</sup> 1,675(5) – 1,725(5) Å)<sup>[181]</sup> und Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (Si-N<sup>[3]</sup> 1,741(6) – 1,797(5) Å)<sup>[44]</sup> beobachtet werden. Die Bindungswinkel (N,O)-(Si,Al)-(N,O) liegen im Bereich zwischen 100,7(2) und 115,1(4)° und somit in der Nähe des idealen Tetraederwinkels (109,5°). Der Winkel (Si,Al)-(N,O)<sup>[2]</sup>-(Si,Al) beträgt 112,5(3) bzw. 162,5(3)°. Diese Winkel sind somit etwas kleiner als die entsprechenden Bindungswinkel in Ba<sub>2</sub>Nd<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>23</sub> (Si-N<sup>[2]</sup>-Si 117,9(4) – 180°),<sup>[174]</sup> wobei ähnliche Werte nicht nur in den isotypen Verbindungen Sr<sub>3</sub>Ln<sub>10</sub>Si<sub>18</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>N<sub>36</sub> (Ln = Ce (112,2(5)°), Pr (111,8(2)°), Nd (111,6(4)°))<sup>[216]</sup> sondern auch im Nitridoalumosilicat Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub><sup>[294]</sup> (siehe Kapitel 9.4) beobachtet wurden. Die Bindungswinkel (Si,Al)-N<sup>[3]</sup>-(Si,Al) (115,1(3) – 119,24(16)°) liegen ebenfalls im charakteristischen Bereich für (Oxo)nitrido(alumo)silicate (z.B. BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O:<sup>[194]</sup> Si-N<sup>[3]</sup>-Si 112,0(2) – 127,3(2)°).



**Abbildung 11-9.** a: Übersicht über die beiden Tetraedernetzwerke bestehend aus (Si,Al)(N,O)<sub>4</sub>- (türkis) bzw. OLa<sub>4</sub>-Tetraedern (rot). b: Anordnung der OLa<sub>4</sub>-Tetraeder in der Elementarzelle. c: Dominierendes Strukturelement des Silicatgerüsts bestehend aus zwei eckenverknüpften Dreieringen in Sesselkonformation. (Sr: orange, La: dunkelrot, (Si,Al): grau, N: blau, (N,O): violett).

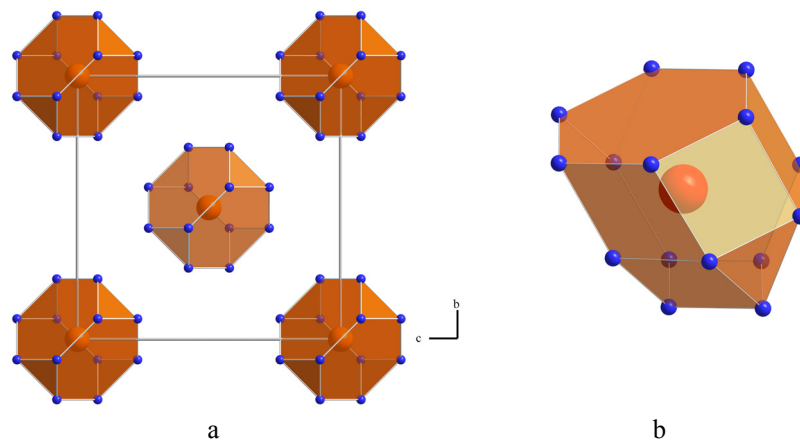


Neben den zweifach bzw. dreifach verbrückenden Leichtatompositionen des Silicatnetzwerks liegen in dessen Hohlräumen auch zusätzliche  $\text{O}^{2-}$ -Ionen vor, die tetraedrisch von den  $\text{La}^{3+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen der (La,Sr)(1)-Lage umgeben werden (siehe Abbildung 11-9b). Diese Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu einem Netzwerk verknüpft, das das Silicatgerüst an den Hohlräumen, die von den Doppelringen gebildet werden, durchbricht. Die daraus resultierende Durchdringung der beiden Netzwerke ist in Abbildung 11-9a dargestellt.



**Abbildung 11-10. Koordination der (La,Sr)(1)-Lage in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ).**

Die (La,Sr)-Ionen dieser Tetraeder werden neben den zusätzlichen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen auch von Leichtatomen der Silicateilstruktur koordiniert. Daraus resultiert eine Koordinationszahl von 10 für diese Lage (siehe Abbildung 11-10). Die Bindungslängen betragen 2,4768(3) – 3,094(7) Å und sind damit zum Teil etwas kürzer als die Summe der Ionenradien ( $\text{La}^{[10]}$ -N: 2,73 Å,  $\text{La}^{[10]}$ -O: 2,65 Å,  $\text{Sr}^{[10]}$ -N: 2,82 Å,  $\text{Sr}^{[10]}$ -O: 2,74 Å).<sup>[256]</sup> Allerdings wurde über vergleichsweise kurze Bindungslängen bereits in der Literatur berichtet (z.B.  $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ :<sup>[155]</sup> 2,298 – 2,903(5) Å,  $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ :<sup>[152]</sup> 2,399(7) – 3,048(7) Å,  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ :<sup>[212]</sup> 2,504(6) – 3,182(6) Å;  $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}$ :<sup>[219]</sup> 2,446(7) – 3,322(10) Å).



**Abbildung 11-11. a: Koordination der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) auf der speziellen Lage 2a. b: Erweiterung der Koordinationssphäre bei einer Auslenkung der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen auf die höherzählige Lage 8c. (Sr: orange, N: blau)**

Darüber hinaus befinden sich in den Hohlräumen des Silicatgerüsts  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen, die von 15 (N,O)-Atomen im Abstand von  $3,125(7) - 3,983(8) \text{ \AA}$  koordiniert werden. Die im Vergleich zu den Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )<sup>[216]</sup> auftretende Erweiterung der Koordinationssphäre dieser Lage von 12 auf 15 wird durch die Auslenkung der Atome von der speziellen Lage (2a) auf die höherzählige Lage (8c) bedingt (siehe Abbildung 11-11), die lediglich zu 1/4 besetzt ist. Dies führt zu einer Verkleinerung des ursprünglich sehr großen äquivalenten Auslenkungsparameters. Eine Fehlordnung dieser Lage wurde bereits von *Lauterbach* diskutiert<sup>[216,287]</sup> und *Lieb* berichtete über eine analoge Auslenkung der Ba-Atome in  $\text{BaCe}_{12}\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ .<sup>[228]</sup>

## 12 Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] – Ein Oxonitridosilicat mit isolierten [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten

### 12.1 (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit isolierten komplexen Anionen

Neben den in Kapitel 11.1 aufgeführten Beispielen für (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit kationischen Komplexen, sind aus der Literatur auch zwei Sione mit isolierten komplexen Anionen bekannt. Es handelt sich dabei um die beiden Gerüstverbindungen Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Ce, Nd, Sm)<sup>[177]</sup> und Ba<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sup>[172]</sup>. Bei diesen Verbindungen befinden sich in den Hohlräumen des Silicatgerüsts neben den Kationen Ba<sup>2+</sup> und Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, Nd, Sm) die komplexen Anionen [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> bzw. [CN<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Abbildung 12-1 zeigt die Strukturen der beiden Verbindungen.

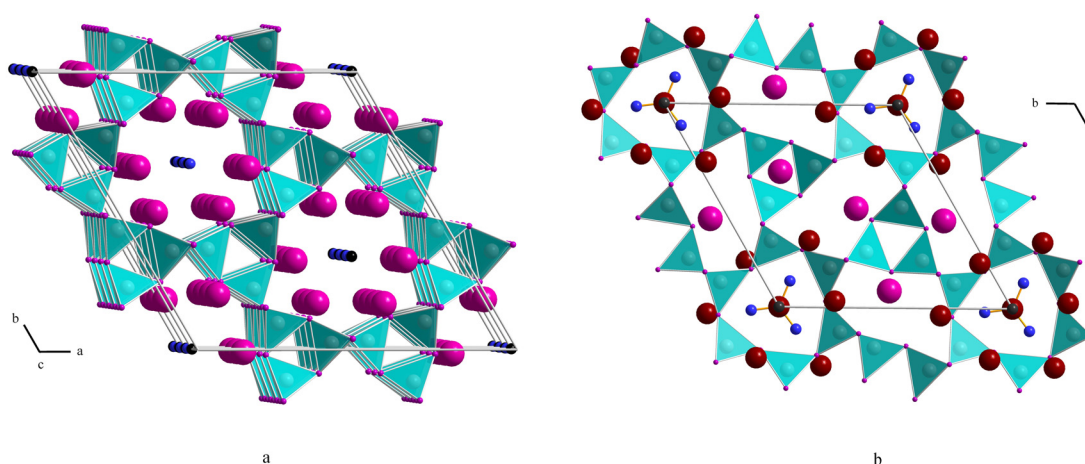
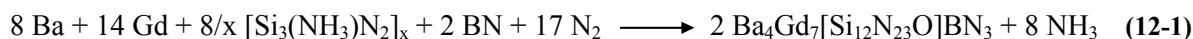


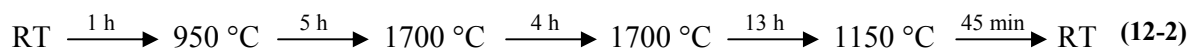
Abbildung 12-1. Kristallstruktur von Ba<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>) (a) und Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm) (b). (Ba: pink, Ln: dunkelrot, Si: grau, C: schwarz, B: dunkelgrau, N: blau, (N,O): violett).

### 12.2 Synthese und Elementaranalyse

Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] wurde in Anlehnung an die Synthesen der Oxonitridosilicate Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Ce, Nd, Sm)<sup>[177]</sup> ausgehend von Ba-Metall (1,1 mmol; 149,0 mg), Gd-Metall (1,0 mmol; 158,4 mg), [Si<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>]<sub>x</sub> (0,75 mmol; 97,0 mg) und BN (0,9 mmol; 23,4 mg) dargestellt (siehe Gleichung (12-1)).



Die Edukte wurden in einem Achatmörser in einer mit Argon gefüllten Glovebox vermengt und in einen Wolframtiegel überführt. Die Umsetzung des dabei erhaltenen Gemenges erfolgte in einem Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre nach dem in (12-2) angegebenen Temperaturprogramm.



Bei dieser Umsetzung erhielt man das Oxonitridosilicat  $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  als oranges, wasser- und luftstabiles, grobkristallines Material zusammen mit farblosen, pulverförmigen Nebenprodukten, die sich teilweise innerhalb kurzer Zeit zersetzten. Zusätzlich war eine dunkle Substanz entstanden, die teilweise mit den gewünschten Kristallen verwachsen war. Eine mechanische Separation der Zielverbindung von den Nebenprodukten, die bislang nicht genauer charakterisiert wurden, war aufgrund der farblichen Unterschiede möglich. Somit konnten kleine Mengen phasenreiner Proben erhalten werden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der  $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ -Kristalle wurden EDX-Messungen an ausgewählten Kristallen durchgeführt. In Analogie zu den EDX-Analysen der Pr-, Nd- und Sm-Verbindungen<sup>[177]</sup> bestätigten diese Untersuchungen das mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmte molare Verhältnis der Schweratome (Ba/Gd/Si).

## 12.3 Röntgenographische Charakterisierung

### 12.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $P\bar{6}$  in Anlehnung an die bereits bekannten Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  (Ln = Pr, Nd, Sm)<sup>[177]</sup> gelöst. Die Strukturverfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0,0394$  und  $wR2 = 0,1042$  (alle Daten).

Da eine Unterscheidung der O- und N-Atome mit Hilfe der Röntgenbeugungsexperimente nicht möglich war, erfolgte die Verteilung dieser Atome auf die Leichtatompositionen der Kristallstruktur analog zur Besetzung der entsprechenden Lagen in den isotypen Pr-, Nd- und Sm-Sionen. Die Struktur weist zwei unterschiedliche Umgebungen der Leichtatome auf. So gibt es eine Lage, die die Boratome umgibt und ausschließlich mit N-Atomen besetzt wurde. Alle weiteren Leichtatompositionen verbinden je zwei  $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder des Silicatgerüsts und wurden gleichmäßig mit O- und N-Atomen im Verhältnis 1/23 mischbesetzt.

Mit Ausnahme der Lagen der N- und O-Atome konnten alle Atomlagen anisotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Daten für  $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  und die Details dieser Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 12-1 zusammengefasst. Neben den Atom-

koordinaten sind die isotropen bzw. äquivalenten Auslenkungsparameter der Verbindung sowie die anisotropen Auslenkungsparameter der Ba-, Gd-, Si- und B-Atome des Sions im Anhang aufgelistet (siehe Kapitel 17.6.1).

**Tabelle 12-1. Kristallographische Daten und Details der Einkristallstrukturbestimmung des Oxonitridosilicates Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	Ba <sub>4</sub> Gd <sub>7</sub> [Si <sub>12</sub> N <sub>23</sub> O][BN <sub>3</sub> ]
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	2378,26
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}$ (Nr. 174)
Gitterparameter / Å	$a = 12,0768(17)$ $c = 5,4189(11)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	684,46(19)
$Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	5,770
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	22,933
F(000)	1035
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,13 x 0,13 x 0,11
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung $\lambda$ , Monochromator	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å), Graphit
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$6,7 \leq 2\theta \leq 60,8$
Gemessene Reflexe	7192
Symmetrieunabhängige Reflexe	1504
Beobachtete Reflexe	1502
Absorptionskorrektur	semiempirisch <sup>[232]</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	73
Flack-Parameter	0,01(3)
GooF	1,083
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0393$ , $wR2 = 0,1041$
alle Daten	$R1 = 0,0394$ , $wR2 = 0,1042$
Max. / min. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	3,176 / -2,012

### 12.3.2 Rietveld-Verfeinerung

Zur Bestätigung des bei der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Kristallstrukturmodells wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten mit Hilfe des Programmpakets TOPAS<sup>[249]</sup> durchgeführt. Für die Aufnahme des Pulverdiffraktogramms wurden charakteristisch gefärbte Kristalle von Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] mechanisch aus den Proben aussortiert und unter Aceton fein verrieben. Das dabei erhaltene Pulver wurde in eine Glaskapillare mit 0,1 mm Durchmesser gefüllt. Die Messung des Pulverdiffraktogramms erfolg-

te an einem STOE STADI P-Diffraktometer mit Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung in Debye-Scherrer-Geometrie.

Als Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung verwendete man das Kristallstrukturmodell der Einkristallstrukturbestimmung. Neben den Atomkoordinaten konnten dabei auch die isotropen Auslenkungsparameter der Ba- und Gd-Atome frei verfeinert werden. Daneben wurden die Auslenkungsparameter der Si-Atome für die Verfeinerung vereinheitlicht. Die Auslenkungsparameter der Leichtatompositionen wurden auf den Wert 0,9 festgesetzt und wie die Besetzungsfaktoren der mischbesetzten (N,O)-Positionen bei der Verfeinerung nicht weiter berücksichtigt. Bei einer genauen Betrachtung der Profilform der Reflexe deutet sich eine schwache Verzerrung der Struktur an.

In Tabelle 12-2 sind die kristallographischen Daten sowie die Details dieser Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst. Die dazugehörige Profilanpassung ist in Abbildung 12-2 dargestellt.

**Tabelle 12-2. Kristallographische Daten und Details der Rietveldverfeinerung; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	Ba <sub>4</sub> Gd <sub>7</sub> [Si <sub>12</sub> N <sub>23</sub> O][BN <sub>3</sub> ]
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}$ (Nr. 174)
Gitterparameter / Å	$a = 12,1013(14)$ $c = 5,4251(9)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	688,0(2)
Z	1
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	5,740
Strahlung $\lambda$	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 0,70930$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$6 \leq 2\theta \leq 60$
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 42 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p$ / $wR_p$	0,0273 / 0,0351
GooF	1,355

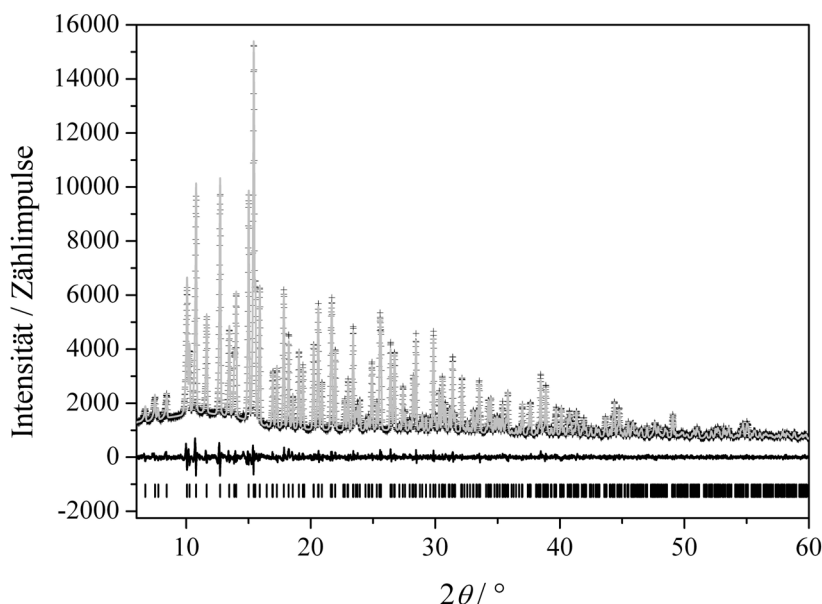


Abbildung 12-2. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.

## 12.4 Berechnung der Gitterenergie (MAPLE)

Zur Überprüfung der angenommenen Mischbesetzung der zweifach verbrückenden Leichtatompositionen des Silicatgerüsts mit N- und O-Atomen wurden Berechnungen der Gitterenergie (MAPLE-Rechnungen)<sup>[214,215]</sup> durchgeführt. Der dabei ermittelte Gesamt-MAPLE-Wert weicht um 1,1 % vom Vergleichswert ab, der sich aus den Gesamt-MAPLE-Werten der Verbindungen Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (2x), SiO<sub>2</sub> (0,5x), GdN (7x), BN (1x) und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,5x) zusammensetzt. Diese Differenz ist mit den für die isotypen Verbindungen Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> (Ln = Pr, Nd, Sm) beobachteten Abweichungen (0,9 %) vergleichbar, die gerade noch im ursprünglich für rein ionische Verbindungen ermittelten Toleranzbereich liegen. Bei den hier untersuchten Verbindungen existieren zusätzliche kovalente Bindungsanteile, die nicht in die Rechnung eingehen. Deshalb wurden bei einigen Berechnungen der Gitterenergien von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten auch etwas größere Abweichungen bei einem korrekten Strukturmodell ermittelt. Desweiteren weichen einige partielle MAPLE-Werte der Oxonitridosilicate Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd) von den für die jeweiligen Atomsorten charakteristischen Wertebereichen ab. Dies wird eventuell durch die isolierten [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten sowie den zeolith-ähnlichen Aufbau der Struktur bedingt. Da diese Verbindungen bislang aber neben Ba<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>(CN<sub>2</sub>)<sup>[172]</sup> die

einzigsten (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit isolierten, komplexen Anionen sind, liegen hierfür noch keine Erfahrungen vor.

Dennoch widersprechen die Rechnungen nicht der Mischbesetzung dieser Leichtatompositionen, da diese Abweichungen der partiellen MAPLE-Werte auch für andere Verteilungen der N- und O-Atome auftreten. Eventuell deutet die partielle MAPLE-Rechnung der Gd-Verbindung aber auf eine minimale Verzerrung der Kristallstruktur infolge des kleineren Ionenradius der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen im Vergleich zu den Radien der  $\text{Pr}^{3+}$ -,  $\text{Nd}^{3+}$ - und  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen hin. So wurden bei dieser Verbindung nicht nur häufigere, sondern auch ausgeprägtere Abweichungen der partiellen MAPLE-Werte beobachtet. Auch bei der Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten gab es erste Hinweise auf eine mögliche Verzerrung (siehe Kapitel 12.3.2).

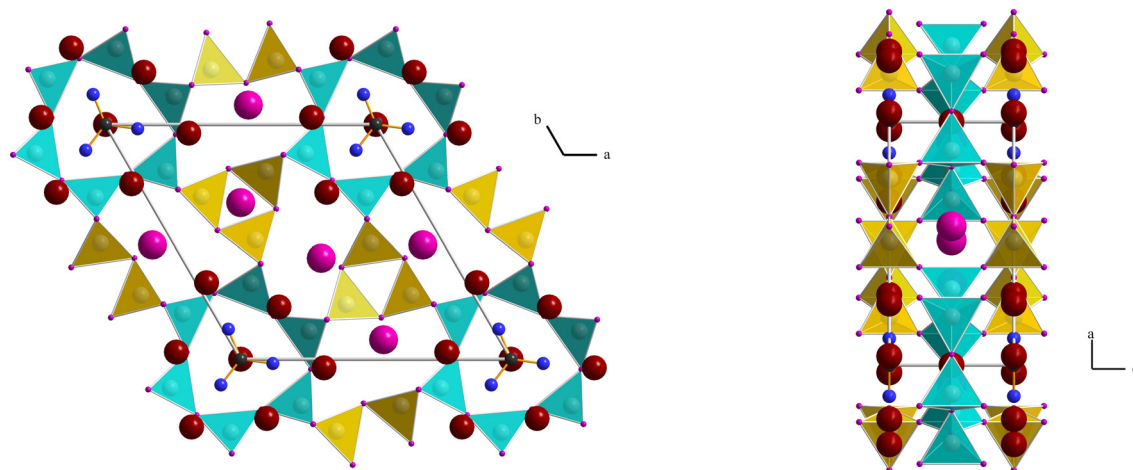
Die Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen für die vier Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) sind in Kapitel 17.6.3 zusammengefasst.

## 12.5 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  kristallisiert isotyp zu den Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ),<sup>[177]</sup> die die ersten Vertreter dieser zeolith-ähnlichen Gerüststruktur darstellen. Das Silicatgerüst wird dabei ausschließlich aus eckenverknüpften  $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraedern des  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Typs aufgebaut, die über gemeinsame  $(\text{N},\text{O})^{[2]}$ -Atome verknüpft werden. Betrachtet man die Struktur entlang  $[001]$ , so besteht diese aus Dreier-, Sechser- und Achterrungen. Wie Abbildung 12-3 zeigt, liegen diese Ringe allerdings nicht innerhalb einer Ebene, sondern sind gegeneinander versetzt. Durch die Verknüpfung der Tetraeder dieser Ringe untereinander bilden sich Achterringer aus, die abwechselnd von zwei Tetraedern der Dreier- bzw. Sechser- und Achterringer aufgebaut werden. Die daraus resultierenden Achterringer sind infolgedessen gewellt.

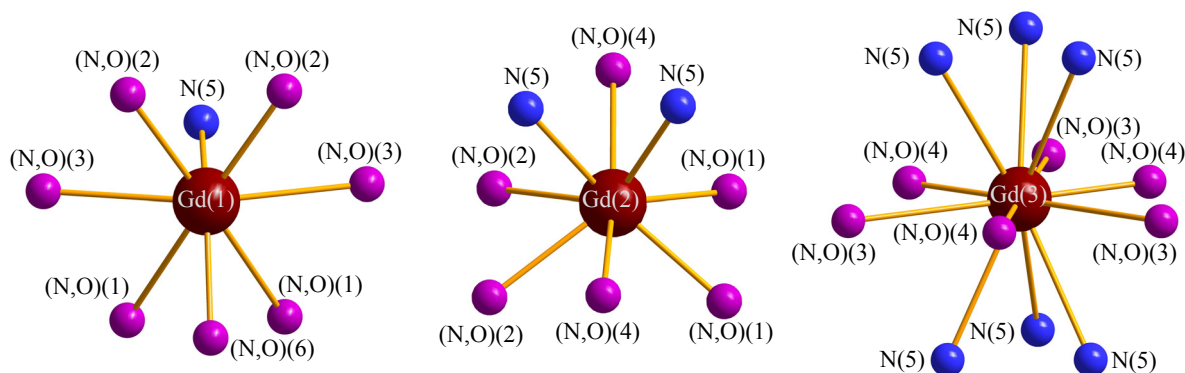
Die Bindungslängen  $\text{Si}(\text{N},\text{O})^{[2]}$  ( $1,685(13) - 1,800(4) \text{ \AA}$ ) liegen im charakteristischen Bereich für solche Bindungen bei Nitridosilicaten (z.B.  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :<sup>[44]</sup>  $1,665(8) - 1,726(8) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ :<sup>[174]</sup>  $1,671(10) - 1,755(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ :<sup>[320]</sup>  $1,727(12) - 1,829(13) \text{ \AA}$ ). Desweiteren konnten bei den Bindungswinkeln  $(\text{N},\text{O})^{[2]}-\text{Si}(\text{N},\text{O})^{[2]}$  ( $100,0(7) - 116,7(9)^\circ$ ) keine großen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ( $109,5^\circ$ ) beobachtet werden. Die Bindungswinkel  $\text{Si}(\text{N},\text{O})^{[2]}-\text{Si}$  ( $123,3(9) - 175,0(8)^\circ$ ) entsprechen in etwa dem berichteten Bereich für diese Art von Winkeln in  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$  ( $117,9(4) - 180^\circ$ ).<sup>[174]</sup>





**Abbildung 12-3.** Kristallstruktur des Sions Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] entlang [001] (links) und [010] (rechts). Zur Verdeutlichung der Versetzung der Ringe sind die Tetraeder der Dreierreihe gelb, die der Sechserreihe türkis eingefärbt. (Ba: pink, Gd: dunkelrot, Si: grau, B: dunkelgrau, N: blau, (N,O): violett).

In den Hohlräumen des Silicatnetzwerkes befinden sich an Ecken der Elementarzelle in den Kanälen der Sechserreihe isolierte [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten. Die Bindungslängen (1,464(16) Å) und –winkel (120°) dieser ortho-Nitridoborationen entsprechen in etwa den Werten, die für die entsprechende Einheit in Ce<sub>15</sub>B<sub>8</sub>N<sub>25</sub> (1,44(4) – 1,49(4) Å; 114(1) – 127(1)°) beobachtet werden konnten.<sup>[332]</sup>



**Abbildung 12-4.** Koordination der Gd<sup>3+</sup>-Ionen in Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>].

Desweiteren befinden sich in diesen Hohlräumen der Si<sub>6</sub>(N,O)<sub>6</sub>- sowie der Si<sub>8</sub>(N,O)<sub>8</sub>-Ringe drei kristallographisch unabhängige Gd<sup>3+</sup>-Lagen (siehe Abbildung 12-4). Die Bindungslängen Gd-(N,O) liegen zwischen 2,285(14) und 3,227(16) Å für die 3+6+3-fache Koordination bzw. zwischen 2,259(16) und 2,761(3) Å für die achtfache Koordination, wobei letztere zum Teil etwas kleiner sind als die Summe der Ionenradien (Gd<sup>[8]</sup>-N: 2,513 Å).<sup>[256]</sup> Die kürzesten Abstände wurden hierbei zwischen den Gd<sup>3+</sup>-Ionen und den N<sup>3-</sup>-Ionen der isolierten [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten beobachtet. In der Literatur wurde allerdings bereits über vergleichbar kurze Gd-N-Bindungslängen berichtet. So betragen die kürzesten interatomaren

Gd-N-Abstände in  $\alpha$ -GdI<sub>6</sub>CN 2,20(1) bzw. 2,27(1) Å.<sup>[333]</sup> Ähnliche Werte (2,262(4) – 2,385(4) Å) konnten auch für die Bindungen Gd-O in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet werden.<sup>[334]</sup> Das Vorliegen von [BN<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>]-Anionen anstelle der [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten wurde bereits für die isotypen Verbindungen Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm)<sup>[177]</sup> diskutiert. So ist die Anwesenheit dieser Anionen zwar sehr unwahrscheinlich, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

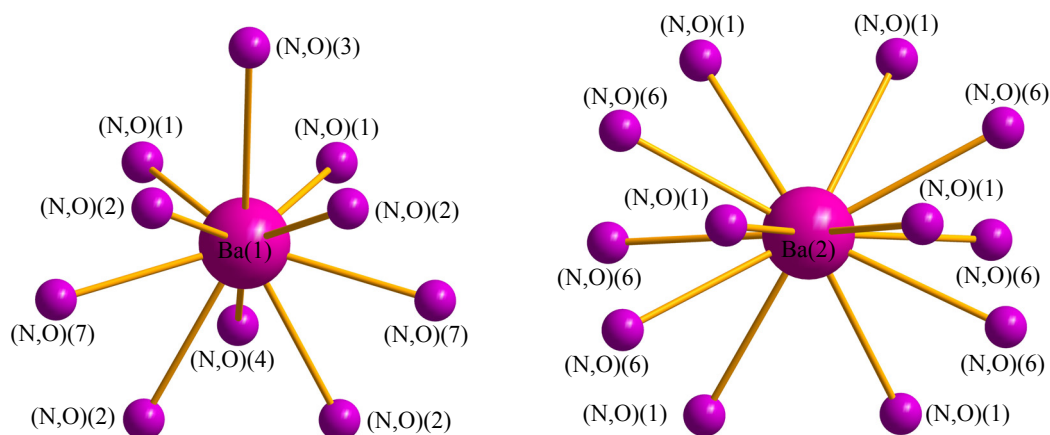
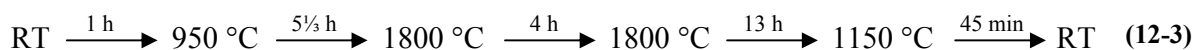


Abbildung 12-5. Koordination der Ba<sup>2+</sup>-Ionen in Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>].

In den Hohlräumen des Silicatnetzwerks befinden sich darüber hinaus zwei kristallographisch unabhängige Ba<sup>2+</sup>-Lagen, die von 10 bzw. 12 Leichtatomen koordiniert werden (siehe Abbildung 12-5). Die Bindungslängen liegen dabei zwischen 2,901(5) und 3,500(19) Å für Ba(1)-(N,O) sowie zwischen 3,148(9) und 3,225(13) Å für Ba(2)-(N,O). Die kürzesten Abstände entsprechen in etwa der Summe der Ionenradien der Ba<sup>2+</sup> und N<sup>3-</sup>-Ionen (Ba<sup>[10]</sup>-N: 2,98 Å; Ba<sup>[12]</sup>-N: 3,07 Å).<sup>[256]</sup>

## 12.6 Existenz isotyper Verbindungen mit kleineren Ln<sup>3+</sup>-Ionen

Analog zur oben beschriebenen Synthese der Gd-Verbindung konnte auch das Sion Ba<sub>4</sub>Dy<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] ausgehend von 1,0 mmol (137,1 mg) Ba-Metall, 1,0 mmol (162,7 mg) Dy-Metall, 0,75 mmol (96,9 mg) [Si<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sub>x</sub> und 0,9 mmol (22,7 mg) BN dargestellt werden. Die Umsetzung des Eduktgemenges erfolgte nach dem in (12-3) angegebenen Temperaturprogramm.



Bei dieser Umsetzung fiel Ba<sub>4</sub>Dy<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] in Form von orangen, wasser- und luftstabilen Kristallen an, die aufgrund ihrer charakteristischen Farbe von den entstandenen

Nebenprodukten (siehe Kapitel 12.2) mechanisch getrennt werden konnten. EDX-Messungen bestätigten das molare Verhältnis der Schweratome (Ba/Dy/Si). Die Synthese einer entsprechenden Ho- oder Tm-Verbindung war hingegen bislang nicht möglich.

Die Kristallstruktur des Oxonitridosilicats Ba<sub>4</sub>Dy<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] wurde zunächst analog zur Gd-Verbindung mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $P\bar{6}$  gelöst. Die anschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0,0464$  und  $wR2 = 0,1163$  (alle Daten). Das dabei erhaltene Strukturmodell ist allerdings nicht zufriedenstellend. Dies betrifft zum einen die schlechte Anpassung der schwachen Reflexe, die sich im Wichtungsschema ( $w^{-1} = \sigma F_o^2 + 48,6067 \cdot P$ ) widerspiegelt, zum anderen aber auch die Auslenkungsparameter einiger Atome. So konnten lediglich die Ba-, Dy- und Si-Positionen anisotrop verfeinert werden, wobei der isotrope Auslenkungsparameter für die (N,O)(4)-Lage extrem kleine Werte aufwies. Diese Auffälligkeiten traten bei numerischer und semiempirischer Absorptionskorrektur gleichermaßen auf. Um eine mögliche Verzerrung der Struktur infolge des kleineren Ionenradius des Ln<sup>3+</sup>-Ions zu berücksichtigen, wurde die Symmetrie der Verbindung bis zur Raumgruppe  $P1$  abgebaut. Die Verfeinerung dieses Strukturmodells konvergierte gegen  $R1 = 0,0230$  und  $wR2 = 0,0567$  (alle Daten). Durch diesen Symmetrieabbau konnten die schwachen Reflexe besser angepasst werden und das Wichtungsschema normalisierte sich, aber die Auffälligkeiten bei den Auslenkungsparametern blieben weiterhin unabhängig von der gewählten Absorptionskorrektur bestehen. So konnten die isotropen Auslenkungsparameter der (N,O)-Atome nur gemeinsam verfeinert werden und eine anisotrope Verfeinerung der Auslenkungsparameter war lediglich für die Ba- und Dy-Atome möglich. Die dabei bestimmten Schwingungsellipsoide der Dy-Atome sind allerdings so unförmig, dass eine anisotrope Verfeinerung dieser Lagen nicht vertreten werden kann. Die Gütefaktoren die ohne diese anisotrope Verfeinerung der Erdalkali- und Selten-erdmationen erhalten werden, liegen oberhalb der für das Strukturmodell in der Raumgruppe  $P\bar{6}$  erhaltenen Werte. Eine Strukturverzerrung infolge des kleineren Ionenradius der Dy<sup>3+</sup>-Ionen im Vergleich zu den Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> und Gd<sup>3+</sup>-Ionen kann somit nicht als Ursache für die Auffälligkeiten bei der Einkristallstrukturbestimmung bestätigt werden.

Für beide Strukturmodelle wurden Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)<sup>[214,215]</sup> durchgeführt. Ein Vergleich der dabei ermittelten Gesamt-MAPLE-Werte mit dem Vergleichswert, der sich aus Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (2x), SiO<sub>2</sub> (0,5x), DyN (7x), BN (1x) und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,5x) zusammensetzt, zeigt eine leichte Tendenz für das Strukturmodell in der Raumgruppe  $P1$ . Dieses weist mit 0,9 % eine marginal kleinere Differenz  $\Delta$  auf als das Modell in der Raumgruppe  $P\bar{6}$  (1,2 %).

Darüber hinaus wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit Röntgendaten einer mechanisch sortierten Probe der Dy-Verbindung durchgeführt, da bereits die Form der Reflexe im Pulverdiffraktogramm des Sions  $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  auf eine minimale Verzerrung der Struktur hindeutete. Hierfür wurde die Probe fein verrieben und in eine Glaskapillare mit 0,2 mm Durchmesser gefüllt. Die Aufnahme des Diffraktogramms erfolgte an einem STOE STADI P-Diffraktometer (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung) in Debye-Scherrer-Geometrie. Als Startmodell für diese Verfeinerung, die mit Hilfe des Programmpakets TOPAS <sup>[250]</sup> durchgeführt wurde, verwendete man das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Gd-Verbindung. Neben den Koordinaten aller Atome konnten auch die Auslenkungsparameter der Ba- und Dy-Atome verfeinert werden. Wie Abbildung 12-6 zeigt, konnte dabei das Reflexprofil hervorragend angepasst werden. Im Gegensatz zur Gd-Verbindung konnten hierbei keine Hinweise für eine Verzerrung der Struktur beobachtet werden. Die kristallographischen Daten sowie die Details dieser Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 12-3 zusammengefasst.

**Tabelle 12-3. Kristallographische Daten und Details der Rietveldverfeinerung; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	$\text{Ba}_4\text{Dy}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}$ (Nr. 174)
Gitterparameter / Å	$a = 12,0263(14)$ $c = 5,4219(10)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	679,1(2)
Z	1
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	5,905
Strahlung	Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 0,70930$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3 \leq 2\theta \leq 60$
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 42 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p$ / $wR_p$	0,0291 / 0,0372
GooF	1,231

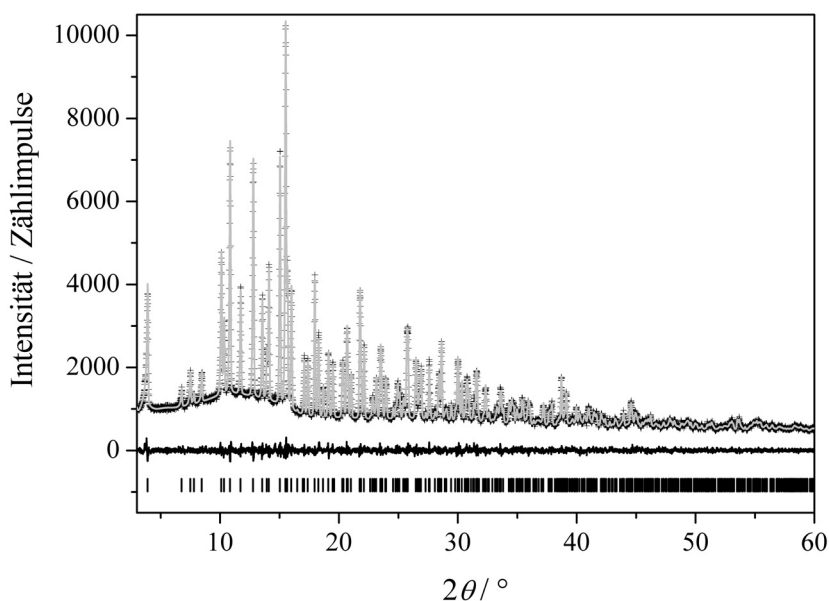


Abbildung 12-6. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Kurve) Röntgenpulverdiffraktogramm von Ba<sub>4</sub>Dy<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.

### 12.7 Vergleich mit Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm)

Bislang konnten insgesamt fünf Oxonitridosilicate Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) synthetisiert werden. Die Gitterparameter  $a$  und  $c$ , das Verhältnis  $a/c$  sowie die Volumina  $V$  dieser Verbindungen sind in Tabelle 12-4 zusammengefasst.

Tabelle 12-4. Übersicht über die Ionenradien der Ln<sup>3+</sup>-Ionen, die Gitterparameter sowie die Volumina der Verbindungen Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy); Standardabweichungen in Klammern.

	Radius / Å [256,257]	$a$ / Å	$c$ / Å	$a / c$	$V$ / Å <sup>3</sup>
Pr <sup>[177]</sup>	1,266	12,257(1)	5,4483(9)	2,24	708,8(2)
Nd <sup>[177]</sup>	1,249	12,226(1)	5,446(1)	2,24	704,9(2)
Sm <sup>[177]</sup>	1,219	12,1597(5)	5,4280(5)	2,24	695,05(8)
Gd	1,193	12,0768(17)	5,4189(11)	2,23	684,46(19)
Dy	1,167	12,0263(14)	5,4219(10)	2,22	679,1(2)

Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  nehmen mit kleiner werdendem Ionenradius Ln<sup>3+</sup> zwischen Pr und Dy ab. Beim Auftragen des Parameters  $a$  gegen den Ionenradius des Seltenerdmetalls ergibt sich eine Gerade, wohingegen für  $c$  kein direkter Zusammenhang beobachtet werden konnte. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Parametern bleibt für alle Verbindungen nahezu konstant.

In Folge der kleiner werdenden Gitterparameter zwischen Pr und Dy nimmt auch das Volumen der Elementarzelle ab. Hierbei konnte wie für den Gitterparameter  $a$  eine direkte

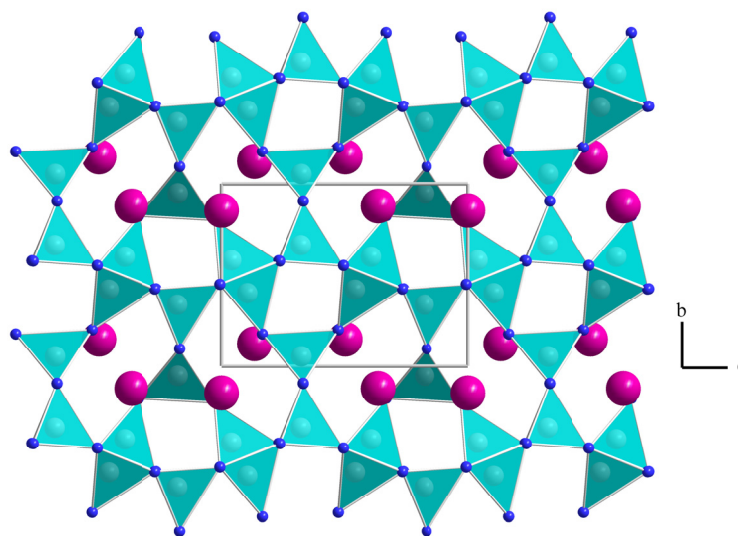
Proportionalität zum Ionenradius beobachtet werden. Für  $\text{Ba}_4\text{Dy}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  konnten bei diesem Vergleich keine Auffälligkeiten festgestellt werden.

## 13 Optimierung der Morphologie von $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$

### 13.1 Die Phosphore $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

In den vergangenen Jahren wurden die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) detailliert untersucht. Diese sogenannten 2-5-8-Materialien erwiesen sich hierbei als hocheffiziente rote Phosphore und werden mittlerweile bereits industriell eingesetzt.<sup>[53,55,61,76-93]</sup>

Allerdings eignet sich die reine Sr- bzw. Ba-Verbindung nicht für eine Anwendung in 2-pcLEDs in Kombination mit  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  als grünem Phosphor. Hierfür weist  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  eine zu starke Photodegradation auf, während die Emission von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  in einem zu kurzwelligen Spektralbereich liegt und zugleich der  $TQ1/2$ -Wert dieser Verbindung zu klein ist. Als vielversprechende Kandidaten für diese Anwendungsmöglichkeit erwiesen sich hingegen die Mischphasen  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$ , die *Stadler* im Rahmen seiner Dissertation detailliert untersucht hat.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 13-1.** Übersicht über die Gerüststruktur der Verbindungen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) mit Blickrichtung entlang [100].

Diese Mischkristallreihe, deren Randphasen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) isotyp in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  kristallisieren, ist lückenlos im Bereich von  $0 \leq x \leq 2$  darstellbar. Abbildung 13-1 zeigt den Aufbau dieser Netzwerkstruktur, die ausschließlich aus eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern besteht. Jeweils die Hälfte der N-Atome verbindet dabei zwei bzw. drei Tetraeder miteinander. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der Kationen  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , die sich in den Hohlräumen des Silicatgerüsts befinden, wurden wesentliche Veränderungen der Gitterparameter beobachtet. Die von *Stadler* durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass eine Optimierung des Farbpunktes mit guten Stabilitätseigen-

schaften nur durch eine kombinierte Variation der Zusammensetzung und der Synthesebedingungen erreicht werden kann.<sup>[18,44]</sup>

Ein Problem stellt bislang aber die lattenförmige Morphologie der Kristalle von  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8$  dar. Aufgrund dieser stark anisotropen Kristallform wird das Emissionslicht nicht isotrop wie bei sphärischen Kristallen in alle Raumrichtungen abgegeben, sondern die Lichtauskopplung erfolgt bevorzugt an den Kristallkanten. Der Beitrag der großen Seitenflächen zur Gesamtemission ist hingegen infolge der höheren internen Totalreflexion des Lumineszenzlichtes vergleichsweise gering.<sup>[18,89]</sup>

*Stadler* zeigte bereits, dass die Form und das Wachstum der Kristalle durch die Wahl des Dotierungsmittels (Eu-Metall,  $EuF_3$ ,  $EuCl_2$ ,  $Eu_2O_3$ ) beeinflusst werden kann. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Fluxen. Allerdings muss bei diesen Varianten der potentiell mögliche Einbau von Fremdionen in die Kristallstruktur beachtet werden. Diese können wiederum die Lumineszenzeigenschaften der Verbindung beeinträchtigen.<sup>[18,89]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen eines nachträglichen Temperns auf die Kristallform der Verbindung  $Ba_{1,8}Sr_{0,2}Si_5N_8:Eu^{2+}$  untersucht.

### 13.2 Charakterisierung des eingesetzten $Ba_{1,8}Sr_{0,2}Si_5N_8:Eu^{2+}$

Für diese Morphologie-Untersuchungen wurde von den Philips Forschungslaboratorien in Aachen eine  $Ba_{1,8}Sr_{0,2}Si_5N_8:Eu^{2+}$ -Probe zur Verfügung gestellt.

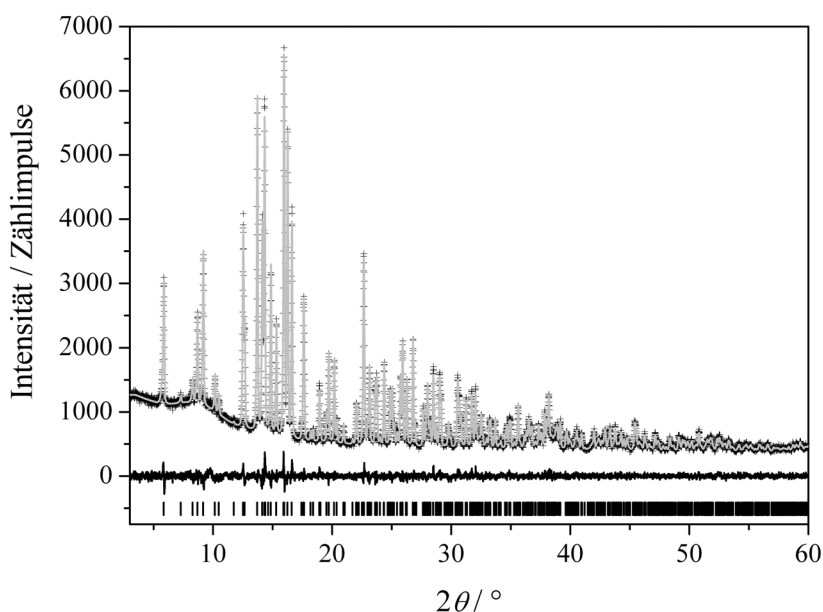
Zur Bestätigung der Phasenreinheit des Materials wurde zunächst eine Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten mit Hilfe des Programmpakets TOPAS<sup>[249]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm an einem STOE STADI P-Diffraktometer (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) aufgenommen und als Startmodell das aus der Literatur bekannte Strukturmodell der reinen Ba-Verbindung vorgegeben. Die beiden Kationenlagen der Struktur wurden gleichmäßig mit Sr- und Ba-Atomen im molaren Verhältnis 1:9 mischbesetzt und die Besetzungsfaktoren anschließend auf diesen Werten festgehalten. Ein Vergleich der Gitterparameter der vorliegenden Substanz mit den Parametern, die für ausgewählte Phasen der Mischkristallreihe  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8$  von *Stadler* bestimmt worden waren,<sup>[18]</sup> bestätigte das angenommene Sr/Ba-Verhältnis. Die Dotierung der beiden Lagen mit  $Eu^{2+}$ -Ionen wurde vernachlässigt. Während der Verfeinerung konnten neben den Atomkoordinaten auch die Auslenkungsparameter der beiden Kationenlagen verfeinert werden, wobei letztere für die Sr- und Ba-Atome einer jeweiligen Lage vereinheitlicht wurden.



Während in Tabelle 13-1 die Details dieser Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst sind, zeigt Abbildung 13-2 die dazu gehörende Profilanpassung.

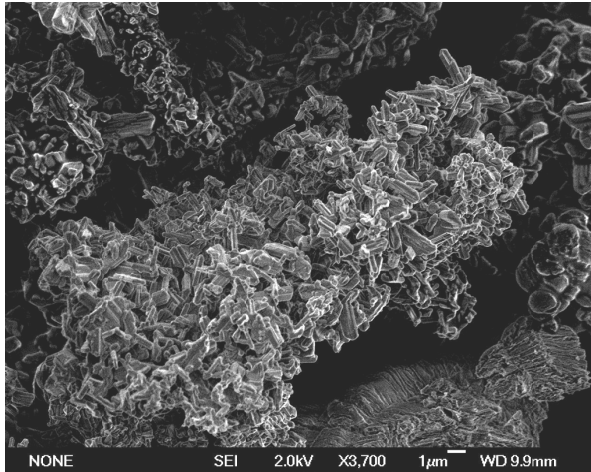
**Tabelle 13-1. Details der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ; Standardabweichungen in Klammern.**

Summenformel	$\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
Gitterparameter / Å	$a = 5,76523(7)$ $b = 6,9334(10)$ $c = 9,3625(1)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	374,246(9)
Z	2
Strahlung $\lambda$	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 0,70930$ Å)
Temperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3 \leq 2\theta \leq 60$
Untergrundfunktion	shifted Chebyshev mit 36 Parametern
Profilfunktion	Fundamentalparameteransatz
$R_p / wR_p$	0,0310 / 0,0390
GooF	1,116



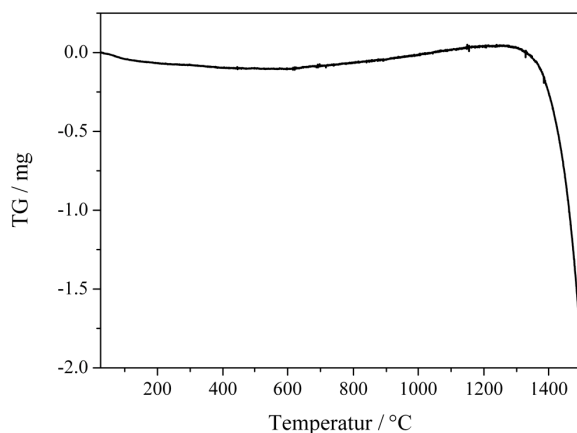
**Abbildung 13-2. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (graue Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm der unbehandelten  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Probe sowie Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie). Die vertikalen Linien kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Verbindung.**

Die Morphologie der Kristalle dieser Probe wurde anschließend mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Wie erwartet, wiesen diese eine für die Verbindung charakteristische plättchen- bis quaderähnliche Form auf, wobei sich die einzelnen Kristalle hinsichtlich ihrer Größe unterschieden (siehe Abbildung 13-3).



**Abbildung 13-3.** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der thermisch unbehandelten  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}^{2+}$ -Probe.

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität des zu tempernden  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt. Hierfür wurde die Verbindung in einem Korundtiegel unter He-Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $1500\text{ °C}$  erhitzt. Abbildung 13-4 zeigt die dabei aufgenommene TG-Kurve. Das Material ist unter diesen Bedingungen bis etwa  $1300\text{ °C}$  stabil. Oberhalb dieser Temperatur setzt eine rasche Zersetzung unter Bildung gasförmiger Produkte ein. Im Tiegel zurück bleibt ein dunkelgraues, pulverförmiges Gemenge, das mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht wurde. Dieses setzt sich aus noch nicht zersetztem  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_2$ ,<sup>[335]</sup>  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_7\text{N}_{10}$ ,<sup>[150,192]</sup>  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_6\text{N}_8$ <sup>[193,194]</sup> und  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}$ <sup>[191]</sup> zusammen.

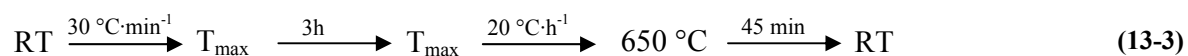
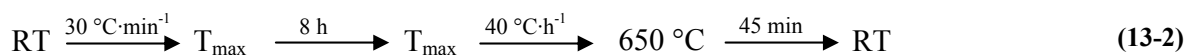
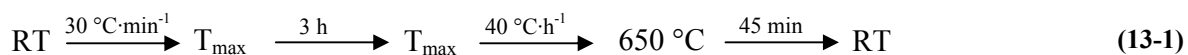


**Abbildung 13-4.** TG-Heizkurve des eingesetzten  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ , aufgenommen zwischen RT und  $1500\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

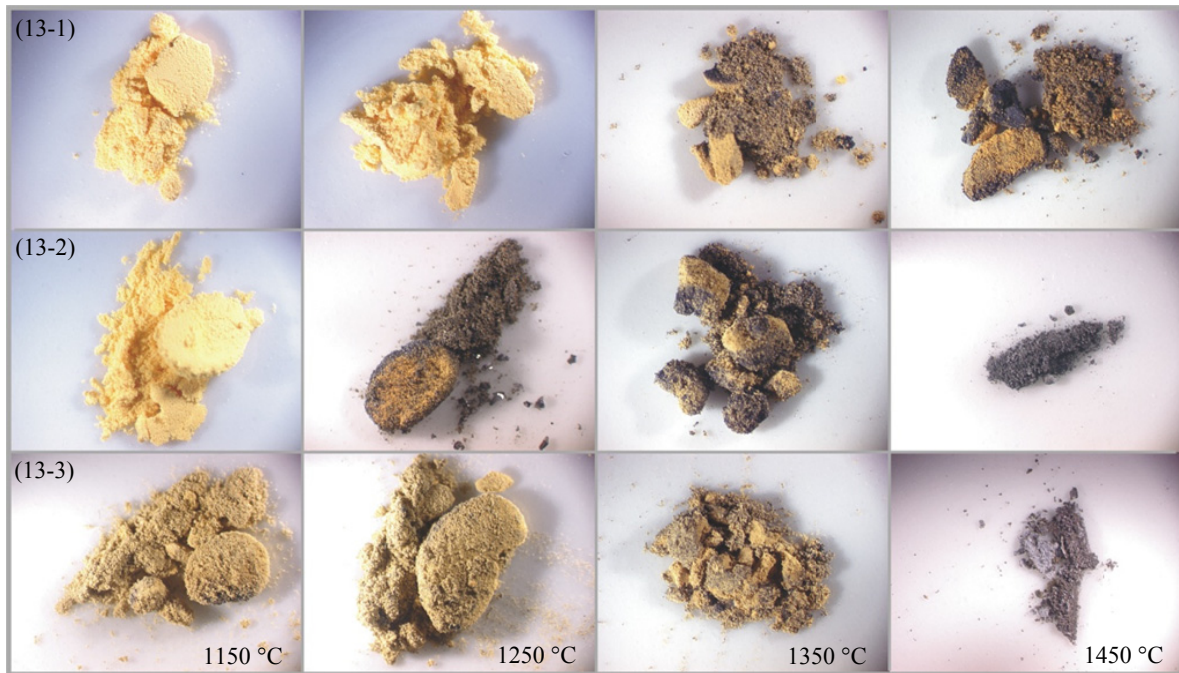
### 13.3 Tempern der Proben in Tantalampullen

Für die Untersuchung des Einflusses einer nachträglichen Wärmebehandlung von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  auf die Morphologie der Kristalle gab man in einer mit Argon gefüllten Glovebox jeweils 22 bis 40 mg des Materials in Tantalampullen. Diese wurden anschließend bei einem Argondruck von 700 mbar mit Hilfe der Metallampullen-Schweißapparatur verschlossen. Das Tempern der Proben erfolgte in einem Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre. Die hierfür gewählten maximalen Temperaturen (1150, 1250, 1350 und 1450 °C) lagen im Bereich der mit Hilfe der DTA/TG-Messung (siehe Abbildung 13-4) bestimmten Zersetzungstemperatur der Verbindung.

Zur Beurteilung des Einflusses der maximalen Temperatur  $T_{\text{max}}$ , der Temperdauer sowie der Abkühlrate auf die Kristallform von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  wurden die Proben nach drei unterschiedlichen Temperaturprogrammen behandelt. Diese sind in Gleichung (13-1) bis (13-3) zusammengefasst.



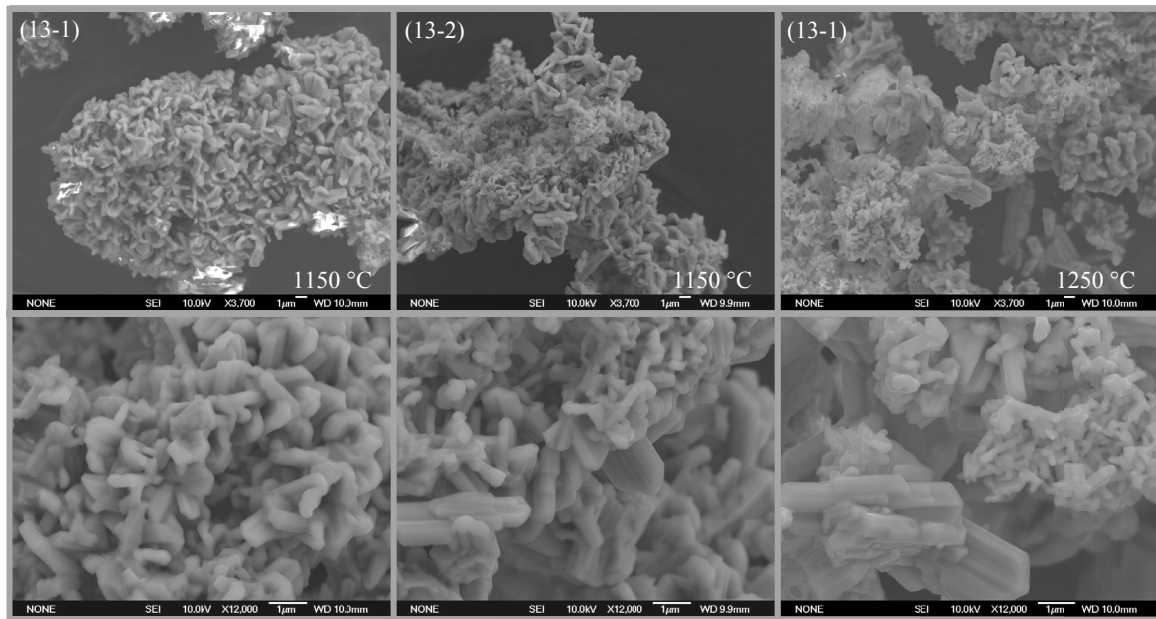
Die dabei erhaltenen Proben wurden zunächst mit Hilfe eines Lichtmikroskops auf optische Veränderungen infolge der Wärmebehandlung untersucht. Abbildung 13-5 zeigt die Aufnahmen bei einer achtfachen Vergrößerung. Lediglich bei drei der insgesamt zwölf durchgeführten Experimente glich das erhaltene Produkt optisch dem eingesetzten Material. Dabei handelt es sich um die Proben, die nach Gleichung (13-1) auf 1150 und 1250 °C bzw. nach Gleichung (13-2) auf 1150 °C erhitzt wurden. Alle weiteren Proben wiesen dunkle Verunreinigungen auf, deren Anteil abhängig vom Temperaturprogramm sowie der maximalen Temperatur variierte.



**Abbildung 13-5.** Nach Gleichung (13-1) bis (13-3) bei Temperaturen zwischen 1150 und 1450 °C wärmebehandelte  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben (achtfache Vergrößerung).

Die von den einzelnen Proben aufgenommenen Pulverdiffraktogramme, deren Messung an einem STOE STADI P-Diffraktometer ( $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung) in Transmissionsgeometrie erfolgte, bestätigten diesen ersten optischen Eindruck. So lagen lediglich in den Beugungsaufnahmen der Proben, die nach Gleichung (13-1) auf 1150 und 1250 °C bzw. nach Gleichung (13-2) auf 1150 °C erhitzt wurden, ausschließlich die Reflexe des eingesetzten  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  vor. Bei allen weiteren Experimenten kam es bereits zur Bildung von Zersetzungsprodukten, die in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur sowie dem gewählten Temperaturprogramm in unterschiedlichen Anteilen auftraten. Dabei handelt sich um die bereits bei der DTA-TG-Messung beobachteten Verbindungen  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_2$ ,<sup>[335]</sup>  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_7\text{N}_{10}$ ,<sup>[150,192]</sup>  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_6\text{N}_8$ ,<sup>[193,194]</sup> und  $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}$ .<sup>[191]</sup>

Die Proben wurden anschließend mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bezüglich der Kristallform und -größe untersucht. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die drei phasenreinen Proben gelegt, da eine Separation der einzelnen Phasen aufgrund der kleinen Partikelgröße bei allen weiteren Proben kaum möglich war. Abbildung 13-6 zeigt die Aufnahmen bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen.

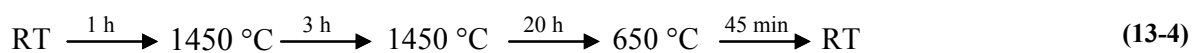


**Abbildung 13-6.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der getemperten  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ -Proben, die keine Zersetzungsprodukte aufwiesen.

Es zeigte sich, dass die Kristalle auch nach der thermischen Behandlung der Proben überwiegend eine lattenförmige Kristallform aufweisen, wobei es zu einer Abrundung der Kanten sowie zu einer Verwachsung der Kristalle kommt. Die Größe der Kristalle variiert weiterhin. Auch für die Proben, bei denen es bereits zu einer Bildung von Zersetzungsprodukten gekommen war, konnten keine weiteren Unterschiede bezüglich der Kristallform im Vergleich zum Ausgangsmaterial beobachtet werden.

#### 13.4 Tempern einer Probe im Wolframtiegel

Um einen Einfluß der Tantalampulle auf die beim Tempern beobachtete Zersetzung von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  ausschließen zu können, wurden in einem weiteren Versuch 24,6 mg des Ausgangsmaterials in einer mit Argon gefüllten Glovebox in einen Wolframtiegel aus dem Hochtemperaturequipment des DTA-TG-Gerätes gefüllt und dieser in eine Tantalampulle gestellt. Die Ampulle wurde anschließend bei einem Argondruck von 700 mbar mit Hilfe der Metallampullen-Schweißapparatur verschlossen. Das für die Wärmebehandlung verwendete Temperaturprogramm ist in Gleichung (13-4) zusammengefasst.



Wie Abbildung 13-7 zeigt, kam es auch bei diesem Experiment zu einer Zersetzung des Ausgangsmaterials. So wies die hierbei erhaltene Probe bereits bei einer Betrachtung unter dem Mikroskop die für die Zersetzung charakteristische graue Färbung auf.



**Abbildung 13-7.** Im Wolframtiegel getemperte  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Probe unter dem Mikroskop bei achtfacher Vergrößerung.

Ein Einfluss des Ampullenmaterials auf die Zersetzung von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  während des Temperns kann somit weitestgehend ausgeschlossen werden. Da die nachträgliche Wärmebehandlung unabhängig von der maximalen Temperatur, der Temperdauer sowie der Abkühlrate nur geringen Einfluss auf die Kristallform hat und in den meisten Fällen bereits Zersetzungsprodukte beobachtet werden konnten, ist diese Methode ungeeignet für die Optimierung der Morphologie dieser Kristalle im Hinblick auf die Lumineszenzeigenschaften.

Eine Alternative zur nachträglichen Wärmebehandlung oder zum Einsatz von Verbindungen als Flux stellt die Beeinflussung der Kristallform und -größe durch die Wahl der Ausgangsmaterialien dar. So erhält man ausgehend von  $\text{M}(\text{NH}_2)_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  und  $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$  als Dotierungsmittel bei Temperaturen zwischen 1150 und 1450 °C  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben, deren Kristalle eine sphärische Morphologie aufweisen.<sup>[89]</sup>

## 14 Diskussion und Ausblick

### Synthese neuer (Oxo)nitrido(alumo)silicate

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten (Oxo)nitrido(alumo)silicate wurden in einem Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre dargestellt. Vorteile dieser Syntheseroute bestehen in sehr schnellen Aufheiz- und Abkühlphasen sowie in den hohen Synthesetemperaturen, die dabei erreicht werden können. Die Verbindungen fallen während der Synthese oft in Form von Einkristallen an.

Es zeigte sich, dass die Wahl der Edukte einen entscheidenden Einfluss auf die Entstehung der Zielverbindungen besitzt. So konnte  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) bislang lediglich ausgehend von  $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}^{2+}$  als Ca-Quelle dargestellt werden und ist ausgehend von den Metallen oder Metallcarbonaten sowie  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (kristallin oder amorph) und  $\text{SiO}_2$  nicht erhältlich.

Die Synthesen werden aber nicht nur von der Kationenquelle, sondern auch durch die eingesetzte Si-Verbindung entscheidend beeinflusst. Ein Beispiel, das diesen Aspekt sehr gut veranschaulicht, stellt die Darstellung der Verbindung  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  dar, die nur ausgehend von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entsteht. Substituiert man dieses Edukt durch den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Precursor  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$ , so erhält man anstelle von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  phasenreine Proben von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ .<sup>[173]</sup> Auch die Kristallinität des eingesetzten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  spielt eine Rolle, da amorphes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine geringfügige Verunreinigung mit Sauerstoff aufweist. Diese führt u.a. bei der Synthese von  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ <sup>[125]</sup> zur Bildung von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) als Nebenprodukt. Eine Synthese des Sialons ausgehend von kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SrCO}_3$  als Sauerstoffquelle ist zwar möglich, die Ausbeute ist dabei aber geringer.

### Reaktionsverlauf der Umsetzung von Metallen und Siliciumnitridimid

Der Reaktionsverlauf der Synthesen von Nitridosilicaten ausgehend von den jeweiligen Metallen sowie dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Precursor  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  ist bislang weitgehend ungeklärt. Huppertz diskutierte in diesem Zusammenhang bereits einen Vapour-Solid-Mechanismus<sup>[336]</sup> bei der Synthese der Nitridosilicate  $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ,<sup>[43]</sup>  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ ,<sup>[185]</sup>  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ <sup>[150]</sup> und  $\text{MYbSi}_4\text{N}_7$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ).<sup>[43,46,147]</sup> Dabei bildet sich zu Beginn der Aufheizphase zunächst am Tiegelboden eine Metallschmelze, die bei höheren Temperaturen in die Gasphase übergeht. Das Metall diffundiert dabei in das darüberliegende Siliciumnitridimid  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$ .<sup>[220]</sup>

Für das Wachstum von Mikroröhren (z.B.  $\text{SrLnSiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$ ))<sup>[337]</sup> wird neben diesem Vapour-Solid-Mechanismus auch ein Vapour-Solid-Liquid-Mechanismus diskutiert.<sup>[338-343]</sup> Diese Mechanismen treffen allerdings nicht auf die Darstellung des (Oxo)nitridosilicats  $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ <sup>[174]</sup> zu. Eine entscheidende Rolle bei dieser Synthese spielt die Metallschmelze oder die hohe Metaldampfkonzentration unmittelbar oberhalb der Schmelze. Ebenfalls aus Metallschmelzen entstanden die Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ).<sup>[177,220]</sup>

Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus an  $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ <sup>[183]</sup> zeigten, dass diese Reaktion nach keinem dieser Mechanismen verläuft. Stattdessen beobachtete man, dass die Stickstoffatmosphäre während der Synthese nicht nur ein Schutzgas, sondern zugleich ein Synthesegas darstellt. So bildet sich zunächst aus den Metallspänen  $\text{PrN}$ , wobei Experimente unter reiner Argonatmosphäre belegten, dass das eingesetzte  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder Siliciumnitridimid  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$  dabei nicht als N-Quelle dient. Rein rechnerisch würde der Stickstoffanteil dieser Edukte für die Bildung von  $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  ausreichen. Erst im Anschluss an die Bildung des Metallnitrids kommt es zu einer Umsetzung mit der jeweiligen Si-Quelle.<sup>[363]</sup>

### Hochkondensierte Schichten in (Oxo)nitrido(alumo)silicaten

Hochkondensierte Silicatschichten konnten bislang in zahlreichen Kristallstrukturen von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten beobachtet werden (siehe Kapitel 7.1). Viele dieser Dreier-ringschichten weisen dabei up-down-Folgen der Tetraeder auf, die als Zick-Zack-Ketten beschrieben werden können. Daneben treten aber auch up-down-Folgen (z.B. in  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ <sup>[125]</sup> und  $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{O}_7\text{N}_{54}$ )<sup>[219]</sup> auf, die charakteristisch für die jeweiligen Verbindungen sind. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, vier (Oxo)nitrido(alumo)silicate mit hochkondensierten Silicatschichten zu synthetisieren und charakterisieren, wobei drei dieser Verbindungen Schichten aufweisen, deren up-down-Folge der  $(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4$ -Tetraeder bislang nicht beobachtet wurde.

Ein Vergleich des  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) mit den nahe verwandten S-Sialonen  $\text{M}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>[218,275,276]</sup> verdeutlicht, dass bereits kleine Unterschiede innerhalb der Schichten bezüglich der Orientierung der Tetraeder zu bislang noch nicht bekannten Gerüststrukturen führen können. Diese Veränderungen beeinflussen auch die Koordination der Kationen und haben somit Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften wie z.B. das Lumineszenzverhalten dieser Materialien.



Prinzipiell ist die Existenz zahlreicher weiterer Dreieringschichten sowie der Aufbau weiterer neuer Strukturen basierend auf hochkondensierten Schichten denkbar. Bislang konnte allerdings weder der Kondensationsmechanismus noch die Ursache für die unterschiedlichen up-down-Folgen der Tetraeder aufgeklärt werden. Diesen Fragestellungen könnte eventuell durch in-situ-Röntgenbeugungsexperimente nachgegangen werden, da dieses Wissen eine gezielte Synthese solcher Materialien im Hinblick auf ihre Eigenschaften ermöglichen würde.

### Nitridoalumosilicate

Bislang sind nur wenige Nitridosilicate bekannt. Diese Materialien zeichnen sich aber nicht nur durch ihre zum Teil sehr ungewöhnlichen Kristallstrukturen aus, sondern einige Verbindungen weisen auch vielversprechende Lumineszenzeigenschaften auf. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  das erste Ba-Nitridoalumosilicat synthetisiert und charakterisiert werden.

Ein Problem stellt bislang aber der Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar. Infolge der möglichen O/N- und Si/Al-Substitution gibt es einen fließenden Übergang zwischen den Nitridoalumosilicaten und den Oxonitridoalumosilicaten. So kann der Einbau von Sauerstoff in diese Verbindungen leicht infolge geringfügiger Verunreinigungen der Edukte mit Sauerstoff stattfinden. Desweiteren erfordert die Synthese dieser Materialien sehr hohe Temperaturen, da die beiden Ausgangsmaterialien AlN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht nur niedrige Diffusionskoeffizienten, sondern auch hohe Schmelzpunkte aufweisen.

Eine alternative Syntheseroute wäre die Umsetzung einer Si-Al-N-Precursorverbindung mit einem Metall oder dessen Nitrid. Für die Synthese von Si-Al-N-(C)-Keramiken haben sich diese molekularen Vorstufen bereits als vorteilhaft erwiesen.<sup>[344-347]</sup> Aus der Literatur sind somit bereits einige potentielle Verbindungen (z.B.  $\text{Si}_3\text{Al}(\text{NH})_x(\text{NH}_2)_y(\text{NMe}_2)_z$ , (Poly)alumosilazane)<sup>[344,345,348-361]</sup> bekannt, die sich für die Synthese neuer Nitridoalumosilicate eignen könnten.

### Fehlordnung bei (Oxo)nitrido(alumo)silicaten

Häufig sind die Kristallstrukturen von (Oxo)nitrido(alumo)silicaten fehlgeordnet. So bedingen zum einen die hohen Synthesetemperaturen oft eine Mischbesetzung der Si/Al- sowie der O/N-Lagen, wodurch bei diesen Verbindungen (z.B.  $\text{MLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$  ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ ),<sup>[362]</sup>  $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$ ) ( $0 \leq x \leq 3$ ;  $0 \leq y \leq 3$ ))<sup>[320]</sup> oftmals Phasenbreiten beobachtet werden können. Zum

anderen betrifft die Fehlordnung zum Teil auch die Stapelung der Silicatschichten. Ein bekanntes Beispiel für diese Art von Fehlordnung stellt das Oxonitridosilicat  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  dar.<sup>[75]</sup>

Fehlordnungsphänomene konnten bei allen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen beobachtet werden. So ist in den untersuchten Materialien mit Ausnahme von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  eine Mischbesetzung der Si/Al- bzw. der O/N-Positionen sehr wahrscheinlich. Desweiteren weisen aber die beiden Oxonitridoalumosilicate  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) und  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) eine Fehlordnung der Kationenlagen auf. So ist bei beiden Verbindungen ein Teil der Kationenlagen mit Sr/La- bzw. Sr/Ca-Ionen mischbesetzt. Neben dieser Mischbesetzung enthalten die entsprechenden Lagen im Sr/Ca-Sialon auch Leerstellen.

Darüber hinaus tritt bei den Verbindungen  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) eine Stapelfehlordnung der Silicatschichten auf, die durch diffuse Streifen in den Elektronenbeugungsaufnahmen angedeutet wird.

Prinzipiell gelten Defektkonzentrationen als nachteilig für die Lumineszenzeigenschaften von Verbindungen. Umso überraschender sind zunächst die hervorragenden Lumineszenzeigenschaften, die für die fehlgeordneten Verbindungen  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0$ ),  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) und  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  beobachtet wurden. Diese belegen zum einen, dass sich eine Mischbesetzung innerhalb der anionischen Silicatstruktur nicht zwangsläufig negativ auf die Lumineszenzeigenschaften des entsprechenden (Oxo)nitrido(alumo)silicats auswirken muss. Die dadurch bedingte Phasenbreite des Materials kann hingegen sogar für eine Optimierung des Farbpunktes genützt werden.

Zum anderen zeigte eine genaue Betrachtung der Stapelfehlordnung der Silicatschichten von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) und  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , dass auch diese Fehlordnung keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Koordination der Kationen haben muss. So sind beide Verbindungen gut geeignet, um die verbreitete Meinung zu widerlegen, dass mehrere potentiell für eine  $\text{Eu}^{2+}$ -Substitution geeignete Lagen zu einer Verbreiterung der Emissionsbande führen. Während die Ba-Verbindung lediglich eine Kationenlage aufweist, existieren im Sr-Sialon drei  $\text{Sr}^{2+}$ -Lagen. Diese werden allerdings sehr ähnlich von neun Leichtatompositionen umgeben. Dadurch kommt es vermutlich nicht zu der ansonsten beobachteten Verbreiterung der Emissionsbande, obwohl man davon ausgehen kann, dass auf allen drei Lagen  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen eingebaut werden. Ebenfalls drei kristallographisch un-

abhängige Kationenlagen, die sehr unterschiedlich von Leichtatomen koordiniert werden, weist die Verbindung  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) auf. Zwei dieser Lagen sind darüber hinaus fehlgeordnet. Vermutlich erfolgt der Einbau der dotierten  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen bei dieser Verbindung aber lediglich auf die  $\text{Sr}^{2+}$ -Lagen. Dies könnte eventuell durch die Synthese einer isotypen (Eu,Ca)-Verbindung belegt werden.

### **$\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu)**

Die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (M= Ca, Sr, Eu)<sup>[75,175,176]</sup> sind bereits seit einiger Zeit bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun auch die Struktur der verwandten Ba-Verbindung aufgeklärt werden. Dieses Material weist wie auch  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  vielversprechende Lumineszenzeigenschaften auf, wobei die optischen Eigenschaften der Verbindungen durch die Synthese von Mischreihen sogar noch verbessert werden können.<sup>[95]</sup>

Da die (Sr,Ba) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Mischreihe auch strukturell sehr interessant sein könnte, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Barth<sup>[364]</sup> bereits begonnen, diese genauer zu untersuchen. So weisen die beiden Randphasen identische Silicatschichten auf, wobei sich durch eine Verschiebung dieser hochkondensierten Schichten in der Struktur unterschiedliche Koordinationssphären der Kationen ergeben. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk vor allem auf die Sr-reichen Verbindungen gelegt. Darauf aufbauend beschäftigt sich Seibald mit den Ba-reichen Phasen. Erste Versuche deuten dabei auf das Auftreten einer neuen Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  hin, deren Struktur vermutlich die gleichen Silicatschichten enthält. Die Koordination der Kationen liegt hingegen zwischen der der  $\text{Ba}^{2+}$ - bzw. der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen der reinen  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Verbindungen (M = Sr, Ba).<sup>[365]</sup>



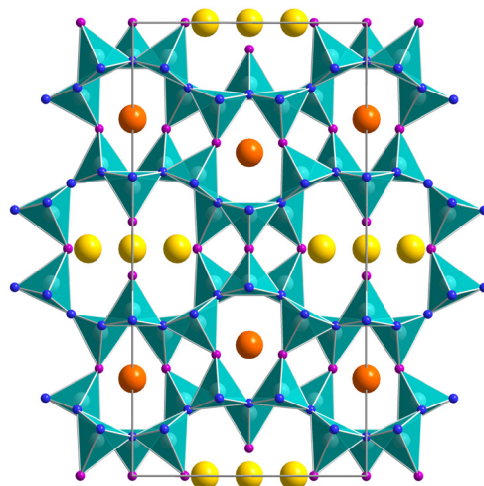
## 15 Zusammenfassung

Das Hauptaugenmerk dieser Dissertation lag auf der Synthese und Charakterisierung neuer (Oxo)nitrido(alumo)silicate. Desweiteren wurden auch die Lumineszenzeigenschaften dieser Materialien untersucht. Die Verbindungen wurden bei Hochtemperatursynthesen in einem Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre ausgehend von elementaren Metallen, Metallcarbonaten,  $\text{Sr}_2\text{N}$ ,  $\text{CaSiAlN}_3\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{AlN}$  als Edukte dargestellt. Die Höchsttemperatur lag dabei zwischen 1350 und 1800 °C.

Darüber hinaus wurde dieser Ofen auch zum Tempern von  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ -Proben eingesetzt, um den Einfluss der maximalen Temperatur, der Temperdauer sowie der Abkühlrate auf die Morphologie der Kristalle zu untersuchen.

### $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}$ ( $x \approx 0,24$ ; $y \approx 0,18$ ; $z \approx 0,19$ )

Das Oxonitridoalumosilicat  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ) stellt den ersten Vertreter einer neuen Silicatgerüststruktur dar. Die Kristallstruktur (*Imm2* (Nr. 44),  $a = 20,6973(6)$ ,  $b = 10,7292(4)$ ,  $c = 4,881(2)$  Å,  $V = 1085,48(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,0326$ ,  $wR2 = 0,0735$ ) wurde anhand von Einkristallröntgendaten mit Hilfe der Dual-Space-Methode gelöst und für eine Bulkprobe mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten bestätigt. Die Verteilung der O- und N-Atome auf die Leichtatompositionen, die gemäß den Pauling-Regeln erfolgte, wurde durch MAPLE-Rechnungen bestätigt. Die anionische Silicatteilstruktur ist aus hochkondensierten Dreieringsschichten aufgebaut, die parallel zu (100) verlaufen und über gemeinsame O- und N-Atome verknüpft werden. Die up-down-Folge der Tetraeder innerhalb dieser Schichten wurde bislang noch bei keinem anderen (Oxo)nitrido(alumo)silicat beobachtet und kann als chemische Verzwilligung interpretiert werden.



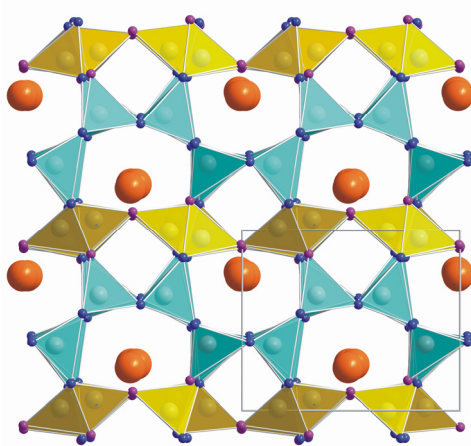
Die Struktur enthält drei kristallographisch unabhängige Kationenpositionen (CN = 6, 8, 12). Die Lage mit der höchsten Koordinationszahl wird dabei vollständig von Sr-Atomen besetzt, während die beiden anderen Positionen neben einer Sr- und Ca-Mischbesetzung auch Leerstellen aufweisen.

Daneben wurden auch die Lumineszenzeigenschaften des neuen Oxonitridoalumosilicates untersucht. Dotiert mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen (4 mol%) konnte bei einer Anregung mit 429 nm eine breite Emissionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$ ; FWHM = 71 nm) beobachtet werden. Diese Eigenschaften sind in etwa vergleichbar mit dem aus der Literatur bekannten Phosphor  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ , wobei diese Verbindung eine deutlich bessere Quantenausbeute aufweist. So beträgt die Quantenausbeute für das Ca,Sr-Sialon vermutlich in Folge des großen Stokes-Shift lediglich ca. 40 %. Die Farbkoordinaten im CIE-Farbdigramm sind  $x = 0,298$  und  $y = 0,607$ .

### **$\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$ ( $x \approx 0$ )**

$\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ), das eine komplexe Intergrowth-Struktur aufweist, zeigt dotiert mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen trotz dieser Fehlordnung eine effiziente Breitbandemission ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ , FWHM = 69 nm) im grünen Spektralbereich bei einer Anregung mit UV- oder sichtbarem Licht im Blauen. Darüber hinaus ist dieses Material auch thermisch sehr stabil. So zersetzt sich diese Verbindung unter He-Atmosphäre erst oberhalb von 1500 °C. Die Farbkoordinaten der rein grünen Emission liegen im CIE-Farbdigramm bei  $x = 0,210$  und  $y = 0,539$ . Das Material stellt somit einen attraktiven Phosphor für Anwendungen im Bereich der Signalgebung dar.

Das Sialon kristallisiert in einem bislang noch nicht für (Oxo)nitrido(alumo)silicate bekannten Strukturtyp ( $Pmn2_1$  (Nr. 31),  $a = 23,614(5)$ ,  $b = 7,4869(15)$ ,  $c = 9,0586(18) \text{ \AA}$ ,  $V = 1601,5(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,069$ ,  $wR2 = 0,1509$ ). Das Silicatgerüst dieser Verbindung



wird alternierend aus hochkondensierten Dreier- und Sechseringsschichten aufgebaut. Letztere bestehen sowohl aus ecken- als auch aus kantenverknüpften  $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ -Tetraedern. Beide Schichtarten weisen eine Pseudotranslationssymmetrie auf, die zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Fehlordnung der Sechseringsschichten führt. Die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sind dabei in Kanälen des Silicatnetzwerkes angeordnet (CN = 9). Diese Koordina-

tion wird durch die Fehlordnung der Silicateilstruktur nicht beeinflusst.

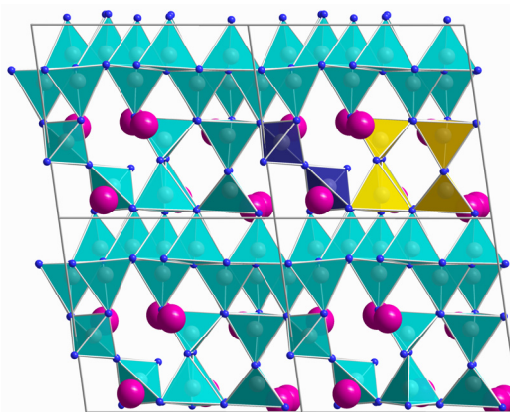
Aufgrund einer ausgeprägten diffusen Streuung, die die meisten Kristalle aufwiesen, wurden zur Bestimmung der Kristallstruktur der hier beschriebenen, fehlgeordneten Intergrowth-Struktur von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) neben Einkristallröntgendaten auch

hochauflösende Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung benötigt. Zur Bestätigung der Struktur und der chemischen Zusammensetzung wurden Röntgenpulverdiffraktogramme sowie  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, Berechnungen zur Gitterenergie durchgeführt und verschiedene Elementaranalysen angefertigt.

Daneben wiesen einige Kristallite dieser Verbindung sehr komplexe Elektronenbeugungsaufnahmen auf. Diese können lediglich anhand einer inkommensurabel verwachsenen Verbindung erklärt werden.

### **Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>**

Bislang sind nur wenige Beispiele für Verbindungen der Substanzklasse der Nitridoalumosilicate bekannt. Mit Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> konnte das erste Ba-Nitridoalumosilicat dargestellt und charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 (Nr. 1) ( $a = 9,860(1)$ ,  $b = 10,320(1)$ ,  $c = 10,346(1)$  Å,  $\alpha = 90,37(2)^\circ$ ,  $\beta = 118,43(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103,69(2)^\circ$ ,  $V = 890,7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0,0282$ ,  $wR2 = 0,0678$ ). Alle synthetisierten Kristalle wiesen eine partiell pseudomeroedrische Verzwillingung nach dem Zwillingsgesetz (1 0 0, -0,5 -1 0, -1 0 -1) auf. Die Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> wurde anhand von Einkristallröntgendaten bestimmt und mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen sowohl der Röntgen- als auch der Neutronenpulverdaten bestätigt. Die statistische Verteilung der Si- und Al-Atome auf die Tetraederzentren wurde mit Rechnungen zur Bestimmung der Gitterenergie (MAPLE-Rechnungen) belegt.  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Messungen entsprechen den kristallographischen Ergebnissen.

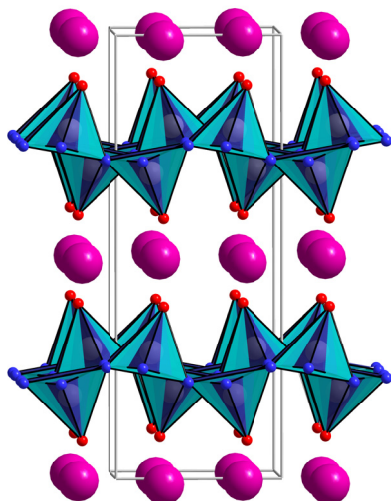


Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> stellt einen neuen Vertreter einer aus (Si,Al)N<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebauten Gerüststruktur dar. Das Silicatnetzwerk dieser Struktur wird aus hochkondensierten Dreier- und Viererringen aufgebaut, in denen N-Atome drei benachbarte Tetraederzentren miteinander verknüpfen. Diese Schichten werden über Dreier- und Viererringe weiter zu einem Gerüst quervernetzt. Die Dreier- und Viererringe bestehen dabei ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern, wohingegen einige Viererringe aus zwei Paaren von kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut werden. In den entstehenden Hohlräumen des Netzwerkes befinden sich acht kristallographisch unabhängige Ba<sup>2+</sup>-Lagen (CN = 6 – 10).

Thermogravimetrische Untersuchungen bestätigten eine thermische Stabilität für  $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  bis etwa 1515 °C unter He-Atmosphäre. Dotiert mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen (2 mol%) weist das Material bei einer Anregung bei 450 nm eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 584 nm (FWHM = 100 nm) auf.

### **BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>**

Die gemittelte orthorhombische Struktur dieser Verbindung (*Cmcm* (Nr. 63),  $a = 14,3902(3)$ ,  $b = 5,3433(1)$ ,  $c = 4,83256(7)$  Å,  $V = 371,58(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) konnte im Rahmen dieser Arbeit durch die Kombination verschiedener Analysemethoden aufgeklärt werden. Da die Verbindung lediglich in Form von pulverförmigen Proben anfiel, die als



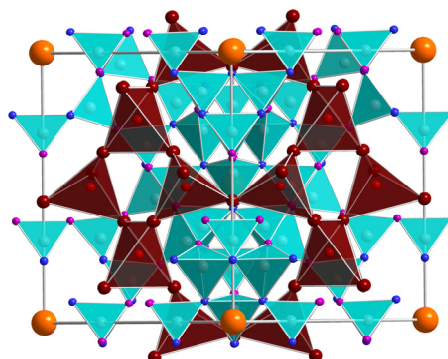
Nebenprodukt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enthalten, war eine einfache Indizierung der Pulverdiffraktogramme nicht möglich. So basiert die Strukturbestimmung unter anderem auf Elektronenbeugungsaufnahmen, einer Strukturlösung anhand von Röntgenpulverdaten sowie Neutronenbeugungsexperimenten mit anschließender Rietveld-Verfeinerung.

Die Struktur von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  enthält Schichten aus hochkondensierten  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern, wobei die O-Atome terminal an die Si-Atome gebunden sind. Die up-down-Folge dieser Tetraeder in der Dreieringsschicht entspricht der Orientierung der Tetraeder in der verwandten Verbindung  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen befinden sich zwischen diesen Schichten und werden würfelförmig von O-Atomen umgeben. Das resultierende Koordinationspolyeder wird von zwei N-Atomen überkappt. Die Struktur weist lediglich eine Ba- und eine Si-Lage auf. Letzteres wird durch das einzelne scharfe Signal im  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum (-52,8 ppm) belegt. Dieser Bereich ist charakteristisch für die  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder in  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). Zahlreiche Elektronenbeugungsaufnahmen weisen diffuse Streifen entlang  $a^*$  auf, die auf eine Stapelfehlordnung der Silicatschichten hindeuten. Diese wird durch die nahezu identische Gitterenergie bei beiden geordneten Strukturmodellen in den Raumgruppen *Cmc2<sub>1</sub>* und *Pbcn* bedingt, die sich lediglich in ihrer N-Position unterscheiden. Dennoch stellt das Oxonitridosilicat  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ein vielversprechendes Wirtsgitter für seltenerd-dotierte lumineszierende Materialien in (pc)LEDs dar.



### $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$ ( $x \approx 1,7$ ; $y \approx 6$ )

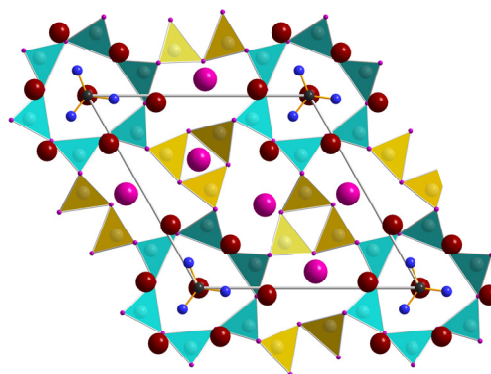
Das Oxonitridosilicat  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) kristallisiert isotyp zu den bekannten Materialien  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) in der Raumgruppe  $I \bar{4}3m$  ( $a = 13,4236(16) \text{ \AA}$ ,  $V = 2418,8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,0207$ ,  $wR2 = 0,0482$ ). Diese Oxonitridoalumosilicate unterscheiden sich allerdings hinsichtlich der Verteilung der Si- und Al- sowie der O- und N-Atome. Während in  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) eine Ausordnung dieser Atome vorliegt, konnten für  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) insgesamt sechs Strukturmodelle mit unterschiedlicher Si/Al- und N/O-Verteilung aufgestellt werden. Zur Überprüfung der Plausibilität dieser Modelle wurden neben MAPLE-Rechnungen auch  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Für die Bestimmung des Ursprungs der roten Farbe der Kristalle wurden die magnetischen Eigenschaften der Verbindung untersucht und UV-Vis-NIR-Spektren aufgenommen.



Das Silicatgerüst dieser Verbindung besteht ausschließlich aus eckenverknüpften  $(\text{Si,Al})(\text{N,O})_4$ -Tetraedern, wobei als dominierendes Strukturelement zwei Dreieringe auftreten, die über gemeinsame Leichtatome miteinander verbunden sind. Dieses Gerüst wird an den Hohlräumen, die diese Doppelringe bilden, von einem zweiten Netzwerk durchbrochen, das aus eckenverknüpften  $\text{OLa}_4$ -Tetraedern aufgebaut wird. Die Kationen dieser Verbindung werden von zehn bzw. fünfzehn O- und N-Atomen koordiniert.

### $\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$

$\text{Ba}_4\text{Gd}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P \bar{6}$  (Nr. 174) ( $a = 12,0768(17)$ ,  $c = 5,4189(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 684,46(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0,0394$ ,  $wR2 = 0,1042$ ) und ist isotyp zu den Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Die anionische Teilstruktur besteht aus einem Silicatgerüst, das ausschließlich aus eckenverknüpften  $\text{Si}(\text{N,O})_4$ -Tetraedern aufgebaut wird, sowie isolierten  $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Einheiten, die sich in den Hohlräumen dieses Netzwerks befinden. Die Struktur enthält zwei  $\text{Ba}^{2+}$ -Positionen ( $\text{CN} = 10, 12$ ) und drei kristallographisch unabhängige  $\text{Gd}^{3+}$ -Lagen ( $\text{CN} = 8, 3+6+3$ ).



Daneben konnte eine Dy-Verbindung synthetisiert werden, die die gleiche Zusammensetzung aufweist. Die Kristallstruktur dieses Materials konnte allerdings weder in der Raumgruppe  $P\bar{6}$  noch in  $P1$  sinnvoll anhand von Einkristallröntgendaten verfeinert werden. Während MAPLE-Rechnungen das Strukturmodell in  $P1$  favorisieren, das eine mögliche Verzerrung der Struktur infolge des kleineren Ionenradius des Seltenerdmetalls berücksichtigt, konnten bei einer Rietveld-Verfeinerung mit Röntgenpulverdaten keine Hinweise für eine Strukturverzerrung beobachtet werden.

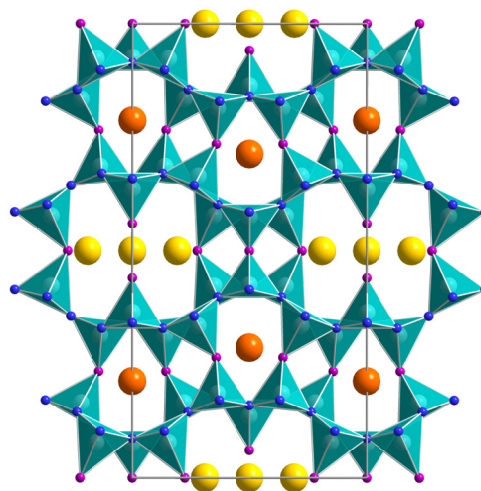
## 16 Summary

The main focus of this thesis was the synthesis and characterisation of novel (oxo)nitrido(alumo)silicates. Moreover, the luminescence properties of these materials were investigated. The compounds were obtained by high-temperature syntheses in a radio-frequency furnace under nitrogen atmosphere using metals, metal carbonates,  $\text{Sr}_2\text{N}$ ,  $\text{CaSiAlN}_3\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $[\text{Si}_3(\text{NH})_3\text{N}_2]_x$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{AlN}$  as starting materials. Thereby, the maximum temperature was between 1350 and 1800 °C.

Furthermore, the furnace was used for annealing  $\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  samples to analyze the influence of the temperature, the annealing time, and the cooling rate on the morphology of the crystals.

### **$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}$ ( $x \approx 0.24$ ; $y \approx 0.18$ ; $z \approx 0.19$ )**

The oxonitridoalumosilicate  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}\text{:Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0.24$ ;  $y \approx 0.18$ ;  $z \approx 0.19$ ) is the first representative of a novel silicate framework. The crystal structure (*Imm2* (no. 44),  $a = 20.6973(6)$ ,  $b = 10.7292(4)$ ,  $c = 4.881(2)$  Å,  $V = 1085.48(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0.0326$ ,  $wR2 = 0.0735$ ) was determined from single-crystal X-ray data using dual space methods and confirmed for the bulk material by Rietveld refinement on X-ray powder diffraction data. The distribution of the N and O atoms over the light atom positions, which results from the Pauling rules, was corroborated by MAPLE calculations. The anionic part of the structure is built up from highly condensed dreier ring layers extending parallel (100), which are interconnected by common N and O atoms. The up-down-sequence within these layers has not previously been observed in other (oxo)nitrido(alumo)silicates and can be interpreted as terms of chemical twinning.



The structure contains three crystallographic independent cation sites (CN = 6, 8, 12). The largest one is fully occupied by Sr atoms, whereas the other two sites host Sr and Ca atoms or vacancies.

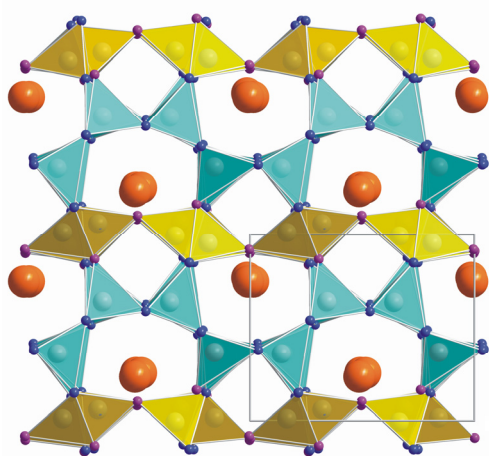
Furthermore, the luminescence properties of the novel oxonitridoalumosilicate were investigated. Doped with  $\text{Eu}^{2+}$  ions (4 mol%), a broadband emission ( $\lambda_{\text{max}} = 521$  nm; FWHM = 71 nm) could be observed at an excitation wavelength of 429 nm. The properties

are approximately comparable with the well established phosphor  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ , whereas this compound has a considerably better quantum efficiency. As a consequence of the large Stokes shift, the quantum efficiency of the Ca,Sr-sialon is about 40 %. The color coordinates in the CIE color diagram are  $x = 0.298$  and  $y = 0.607$ .

### **$\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$ ( $x \approx 0$ )**

$\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) exhibits a complex intergrowth structure. However, upon doping with  $\text{Eu}^{2+}$ , the material shows an efficient broadband emission in the green spectral range ( $\lambda_{\text{max}} \approx 510$  nm, FWHM = 69 nm) under UV- or blue light excitation. Furthermore,  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) is thermally very stable, as it does not decompose under He-atmosphere below 1500 °C. The color coordinates of the pure green emission in the CIE color diagram are  $x = 0.210$  and  $y = 0.539$ . Therefore, the compound is an attractive phosphor e.g. for signaling applications.

The sialon crystallizes in a previously unknown structure type for (oxo)nitrido-(alumo)silicates ( $Pmn2_1$  (no. 31),  $a = 23.614(5)$ ,  $b = 7.4869(15)$ ,  $c = 9.0586(18)$  Å,  $V = 1601.5(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0.069$ ,  $wR2 = 0.1509$ ). The silicate framework is built up of



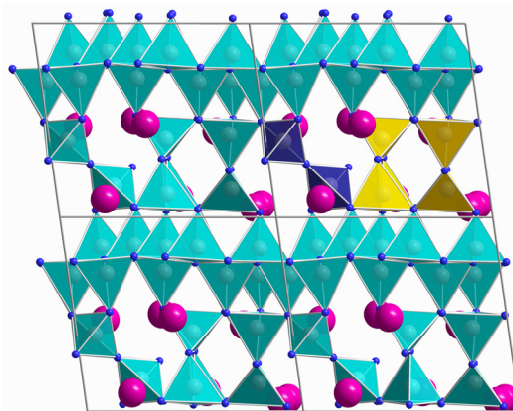
highly condensed dreier ring layers alternating with sechser ring layers. The latter includes both vertex- and edge-sharing tetrahedra. Both layer types exhibit pseudotranslational symmetry which leads to a more or less pronounced disorder of the sechser ring layer. The Sr atoms are located in channel-like voids of the silicate framework (CN = 9). These coordination spheres are not affected by the disorder of the silicate part of the

structure. Due to the pronounced diffuse scattering of most investigated crystals, for the crystal structure determination of the discussed disordered intergrowth structure of  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ) beside single-crystal X-ray diffraction data also high-resolution electron microscopy and electron diffraction were required. The structure and chemical composition have been confirmed by powder X-ray data, <sup>29</sup>Si solid state NMR, lattice energy calculations and diverse elemental analyses. Furthermore, some investigated crystals exhibited very complex SAED patterns, which can only be explained as due to incommensurate intergrowth compounds.

### Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>

Only a few examples for compounds of the class of nitridoalumosilicates are known, so far.

With the synthesis of Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> the first Ba-nitridoalumosilicate could be obtained and characterized. The compound crystallizes in the triclinic space group *P*1 (no. 1) ( $a = 9.860(1)$ ,  $b = 10.320(1)$ ,  $c = 10.346(1)$  Å,  $\alpha = 90.37(2)^\circ$ ,  $\beta = 118.43(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.69(2)^\circ$ ,  $V = 890.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0282$ ,  $wR_2 = 0.0678$ ). All crystals synthesized were characteristically twinned by



reticular pseudomerohedry with twin law (1 0 0, -0,5 -1 0, -1 0 -1). The crystal structure of Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> was determined from single-crystal X-ray diffraction data and confirmed by Rietveld refinements both on X-ray and neutron powder diffraction data. Statistical distribution Si/Al to the tetrahedral centers was corroborated by lattice energy calculations (MAPLE). <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid-state NMR measurements are in accordance with the crystallographic results.

Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> represents a new type of network structure built up of (Si,Al)N<sub>4</sub> tetrahedra. The silicate framework of this compound is built up of highly condensed dreier ring layers with nitrogen connecting three neighboring tetrahedral centers. These layers are crosslinked by dreier and vierer rings. The dreier rings consist exclusively of vertex-sharing tetrahedra, whereas some of the vierer rings exhibit two pairs of edge-sharing tetrahedra. In the resulting voids of the network there are eight crystallographically independent Ba<sup>2+</sup> sites (CN = 6 – 10).

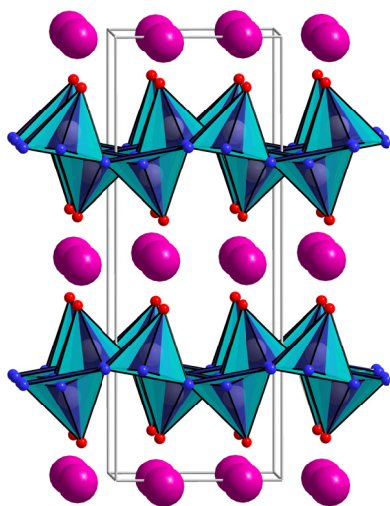
Thermogravimetric investigations confirmed a thermal stability of Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> up to about 1515 °C under He atmosphere. Doped with Eu<sup>2+</sup> ions (2 mol%), the material shows a broadband emission peaking at 584 nm (FWHM = 100 nm) at an excitation wavelength of 450 nm.

### BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Applying a combined approach, the orthorhombic average structure of BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (*Cmcm* (no. 63),  $a = 14.3902(3)$ ,  $b = 5.3433(1)$ ,  $c = 4.83256(7)$  Å,  $V = 371.58(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) has been elucidated. As this compound was only obtained as a powder, which contained Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as by-product, a straightforward indexing of the X-ray powder diffraction patterns was not possible. Therefore, the structure determination is based on electron diffraction and struc-

ture solution from X-ray and neutron powder diffraction data with subsequent Rietveld refinement among other methods.

The structure of  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  contains layers of highly condensed  $\text{SiON}_3$  tetrahedra with O

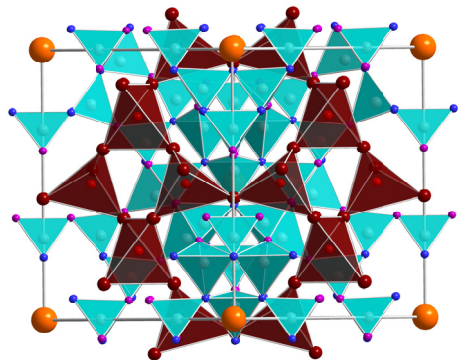


terminally bound to Si. The up-down-sequence of the tetrahedra within the dreier ring layer corresponds to the orientation of the tetrahedra in the related compound  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . The  $\text{Ba}^{2+}$  ions are situated between these layers and are surrounded by a cuboid of O atoms. The resulting coordination polyhedron is capped by two N atoms. In the structure, there is only one Ba and one Si site, respectively. The latter is corroborated by a single sharp  $^{29}\text{Si}$  NMR signal (-52.8 ppm). This range is typical for the  $\text{SiON}_3$  tetrahedra in  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ).

Several electron diffraction patterns exhibit diffuse streaks along  $a^*$ . These indicate a disorder of the structure concerning the stacking of the silicate layers. This is due to the approximately identical lattice energy for both ordered structure models in the space groups  $\text{Cmc}2_1$  and  $\text{Pbcn}$ , which differ concerning the nitrogen positions. However, the oxonitrido-silicate  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  is a promising host lattice for rare-earth doped luminescent materials in (pc)LEDs.

### $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$ ( $x \approx 1.7$ ; $y \approx 6$ )

The oxonitridoalumosilicate  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1.7$ ;  $y \approx 6$ ) crystallizes isotypically to the materials  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) in the space group  $I \bar{4}3m$  ( $a = 13.4236(16) \text{ \AA}$ ,  $V = 2418.8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0.0207$ ,  $wR2 = 0.0482$ ). However, these



oxonitridosilicates differ concerning the distribution of the Si- and Al- as well as of the O- and N-atoms. Whereas in  $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) these atoms are ordered, a total of six structure models could be derived with different distributions of Si/Al and N/O for  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1.7$ ;  $y \approx 6$ ). To check the models with regard to

their plausibility, MAPLE calculations were performed and both  $^{29}\text{Si}$ - as well as  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spectra were recorded. To determine the origin of the crystals red color, investigations of the magnetical behavior and UV-Vis-NIR spectroscopy were performed.

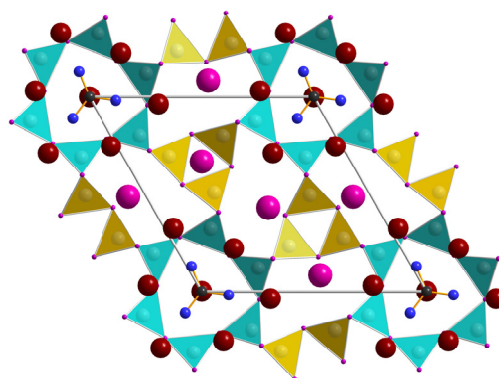


The silicate framework of this compound consists exclusively of vertex-sharing (Si,Al)(N,O)<sub>4</sub> tetrahedra, whereas the dominant structure element is built up of two dreier rings, which are connected via common light atoms. The framework is interfused by a second network at the voids, which are built up of pairs of rings. It contains vertex-sharing OLa<sub>4</sub> tetrahedra. The cations of the compound are coordinated by 10 or 15 O- and N-atoms, respectively.

### **Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]**

Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] crystallizes in the space group  $P\bar{6}$  (no. 174) ( $a = 12.0768(17)$ ,  $c = 5.4189(11)$  Å,  $V = 684.46(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0.0394$ ,  $wR2 = 0.1042$ ) and was found to be isotypic to the well-known compounds Ba<sub>4</sub>Ln<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>] (Ln = Pr, Nd, Sm). The anionic part of the structure consists of a silicate framework, which is exclusively built up of vertex-sharing Si(N,O)<sub>4</sub> tetrahedra and isolated [BN<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> units, which host in the voids of this network. The structure contains two Ba<sup>2+</sup> sites (CN = 10, 12) and three crystallographically independent Gd<sup>3+</sup> sites (CN = 8, 3+6+3).

Also, a Dy compound with the same composition could be synthesized. However, the crystal structure of this sion could not be refined reasonably neither in the space group  $P\bar{6}$  nor in  $P1$  using single-crystal X-ray data. Whereas MAPLE calculations favor the structure model in  $P1$ , which includes a possible distortion of the structure as consequence of the smaller ion radius of the rare-earth metal, references for such a distortion could not be observed at the Rietveld refinement of X-ray powder data.







## 17 Anhang

### 17.1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$ ( $x \approx 0,24$ ; $y \approx 0,18$ ; $z \approx 0,19$ )

#### 17.1.1 Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren

**Tabelle 17-1: Verfeinerte Atomkoordinaten, (äquivalente) isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	$s.o.f.$
Sr(1)	0,21267(2)	0	0,92145(14)	0,01746(14)	0,993(3)
(Sr,Ca)(2)	0	0,30908(8)	0,3770(3)	0,0273(3)	0,503(9) / 0,392(17)
(Sr,Ca)(3)	0	1/2	-0,1262(7)	0,0699(11)	0,453(18) / 0,28(3)
(Si,Al)(1)	0,07672(4)	0,15362(8)	0,9005(3)	0,00902(16)	0,82 / 0,18
(Si,Al)(2)	0,13592(5)	1/2	0,4091(4)	0,0074(2)	0,82 / 0,18
(Si,Al)(3)	0,16527(4)	0,22032(7)	0,4074(3)	0,00793(16)	0,82 / 0,18
(Si,Al)(4)	0,18596(4)	0,36197(7)	0,9047(3)	0,00819(16)	0,82 / 0,18
(Si,Al)(5)	0,07440(5)	0	0,4021(4)	0,0080(2)	0,82 / 0,18
N(1)	0,1591(2)	1/2	0,7485(9)	0,0127(8)	1
N(2)	0,17052(16)	0,3702(3)	0,2562(7)	0,0136(6)	1
N(3)	0,14438(15)	0,2372(3)	0,7538(7)	0,0125(5)	1
N(4)	0,08538(19)	0	0,7484(9)	0,0104(7)	1
N(5)	0,10161(15)	0,1364(3)	1,2532(7)	0,0127(6)	1
(N,O)(6)	0,23409(14)	0,1432(3)	0,3479(6)	0,0180(6)	0,459(3) / 0,541(4)
(N,O)(7)	0	0,2237(4)	0,8656(10)	0,0208(10)	0,459(3) / 0,541(4)
(N,O)(8)	0	0	0,3064(13)	0,0170(11)	0,459(3) / 0,541(4)
(N,O)(9)	0,0593(2)	1/2	0,3729(16)	0,0381(16)	0,459(3) / 0,541(4)

**Tabelle 17-2: Anisotrope Auslenkungsparameter von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr(1)	0,01070(19)	0,0174(2)	0,0243(3)	0	-0,0019(3)	0
(Sr,Ca)(2)	0,0170(4)	0,0226(4)	0,0422(8)	-0,0012(4)	0	0
(Sr,Ca)(3)	0,0448(12)	0,092(2)	0,073(2)	0	0	0
(Si,Al)(1)	0,0095(3)	0,0093(3)	0,0082(4)	0,0001(5)	-0,0010(5)	-0,0002(3)
(Si,Al)(2)	0,0065(4)	0,0076(4)	0,0082(5)	0	-0,0009(7)	0
(Si,Al)(3)	0,0099(3)	0,0067(3)	0,0072(3)	-0,0003(4)	0,0004(4)	-0,0001(2)
(Si,Al)(4)	0,0119(3)	0,0053(3)	0,0074(3)	-0,0006(5)	0,0002(4)	-0,0010(2)
(Si,Al)(5)	0,0102(5)	0,0074(4)	0,0064(5)	0	0,0012(6)	0
N(1)	0,0184(19)	0,0093(18)	0,0104(18)	0	-0,0007(16)	0
N(2)	0,0231(15)	0,0086(13)	0,0092(13)	0,0021(10)	0,0032(12)	0,0010(11)
N(3)	0,0178(13)	0,0099(13)	0,0098(13)	-0,0022(11)	0,0031(11)	-0,0042(10)
N(4)	0,0105(17)	0,0130(18)	0,0076(18)	0	0,0002(14)	0
N(5)	0,0163(13)	0,0097(12)	0,0123(14)	0,0025(11)	-0,0039(11)	-0,0045(10)
(N,O)(6)	0,0169(12)	0,0187(13)	0,0185(16)	-0,0026(11)	-0,0018(11)	0,0035(10)
(N,O)(7)	0,0172(17)	0,025(2)	0,020(3)	0,0005(17)	0	0
(N,O)(8)	0,010(2)	0,022(3)	0,018(3)	0	0	0
(N,O)(9)	0,0072(16)	0,041(3)	0,066(5)	0	-0,006(3)	0

## 17.1.2 Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel

**Tabelle 17-3: Ausgewählte (Sr,Ca)-(N,O)-Abstände (in Å) in  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ); Standardabweichung in Klammern.**

Sr(1)-(N,O)(6)	2,627(3) 2x	(Sr,Ca)(2)-(N,O)(7)	2,558(5)
Sr(1)-N(4)	2,767(4)	(Sr,Ca)(2)-(N,O)(7)	2,662(5)
Sr(1)-N(2)	2,905(3) 2x	(Sr,Ca)(2)-(N,O)(5)	2,868(3) 2x
Sr(1)-N(3)	3,025(3) 2x	(Sr,Ca)(3)-(N,O)(9)	2,731(8) 2x
Sr(1)-N(1)	3,099(5)	(Sr,Ca)(3)-(N,O)(9)	2,739(8) 2x
Sr(1)-N(5)	3,171(4) 2x	(Sr,Ca)(3)-(N,O)(7)	2,964(5) 2x
Sr(1)-(N,O)(6)	3,228(4) 2x	(Sr,Ca)(3)-N(1)	3,349(5) 2x
(Sr,Ca)(2)-(N,O)(9)	2,388(2) 2x		

**Tabelle 17-4: Ausgewählte (Si,Al)-(N,O)-Abstände (in Å) in  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(Si,Al)(1)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	1,765(2)	(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,765(3)
(Si,Al)(1)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,809(3)	(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,773(3)
(Si,Al)(1)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,811(3)	(Si,Al)(4)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	1,679(3)
(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,817(2)	(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,750(3)
(Si,Al)(2)-(N,O)(9) <sup>[1]</sup>	1,596(4)	(Si,Al)(4)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,754(3)
(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,727(5)	(Si,Al)(4)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,757(3)
(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,735(3) 2x	(Si,Al)(5)-(N,O)(8) <sup>[2]</sup>	1,609(2)
(Si,Al)(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	1,673(3)	(Si,Al)(5)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,708(5) 2x
(Si,Al)(3)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,757(3)	(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,728(3)

**Tabelle 17-5: Ausgewählte (Si,Al)-N-Winkel (in °) in  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0,24$ ;  $y \approx 0,18$ ;  $z \approx 0,19$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(5) <sup>[3]</sup>	113,1(2)	N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)-N(1) <sup>[3]</sup>	107,76(17)
(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(3) <sup>[3]</sup>	116,49(18)	(N,O)(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(4) <sup>[3]</sup>	114,5(3)
N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(3) <sup>[3]</sup>	102,01(15)	(N,O)(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup>	100,92(16)
(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	115,8(2)	N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup>	111,96(13) 2x
N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	105,61(17)	(N,O)(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup>	100,92(16)
N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	102,18(16)	N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup>	115,7(2)
(N,O)(9) <sup>[1]</sup> -(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	112,5(3)	(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	120,35(14) 2x
(N,O)(9) <sup>[1]</sup> -(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup>	111,24(19) 2x	(Si,Al)(4)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	114,9(3)
N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup>	107,42(14)	(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	122,59(19)
N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup>	107,42(14)	(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	121,54(19)
N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(2) <sup>[3]</sup>	106,8(2)	(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	112,02(18)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(3) <sup>[3]</sup>	115,35(16)	(Si,Al)(4)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	111,30(17)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	108,00(16)	(Si,Al)(4)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	126,22(19)
N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	106,29(15)	(Si,Al)(3)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	121,38(18)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	108,90(16)	(Si,Al)(5)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	113,11(14)
N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	108,86(16)	(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	130,2(3) 2x
N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	109,31(16)	(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	119,70(19)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	110,13(16)	(Si,Al)(5)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	113,28(17)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(3) <sup>[3]</sup>	112,89(16)	(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	124,56(18)
N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)-N(3) <sup>[3]</sup>	111,20(16)	(Si,Al)(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)	145,8(2)
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(1) <sup>[3]</sup>	105,57(18)	(Si,Al)(1)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)	128,2(3)
N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)-N(1) <sup>[3]</sup>	109,05(18)	(Si,Al)(5)-(N,O)(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)	146,2(5)

## 17.1.3 Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen

**Tabelle 17-6. Zusammenfassung der Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In Modell 1 sind neben den zweifach verbrückenden Leichtatompositionen auch die terminale Lage gleichmäßig mit N- und O-Atomen mischbesetzt. In Modell 2 hingegen ist letztere ausschließlich mit O-Atomen besetzt.**

	Modell 1	Modell 2
Sr(1)	1750	1876
(Sr,Ca)(2)	1632	1447
(Sr,Ca)(3)	1164	913
(Si,Al)(1)	8391	8531
(Si,Al)(2)	9580	9110
(Si,Al)(3)	8868	9044
(Si,Al)(4)	9049	9161
(Si,Al)(5)	8973	9238
N(1)	5626	5723
N(2)	5756	5782
N(3)	5835	5769
N(4)	6023	5853
N(5)	5904	5785
(N,O)(6)	3855	4037
(N,O)(7)	3889	4256
(N,O)(8)	4075	4275
(N,O)(9)	2980	2404
Gesamt-MAPLE-Wert	276735	277435
$\Delta$	0,5%	0,2%
Vergleichswert ( $3,44 \text{ SrSiN}_2 + 1,07 \text{ CaSiN}_2 + 2,88 \text{ AlN} + 2,06 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 2,435 \text{ SiO}_2$ ): $278110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
Typische partielle MAPLE-Werte in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{Sr}^{2+}$ 1500 – 2100; $(\text{Si,Al})^{3,82+}$ 8370 – 9444; $\text{N}^{[3]3-}$ 5200 – 6300; $\text{O}^{[1]2-}$ 2000 – 2800; $(\text{N,O})^{[1]2,46-}$ 3056 – 3810; $(\text{N,O})^{[2]2,46-}$ 3410 – 4269, $(\text{N,O})^{[2]2,59-}$ 3698 – 4729. <sup>[223,302]</sup>		

17.2  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_x$  ( $x \approx 0$ )

## 17.2.1 Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren

**Tabelle 17-7. Verfeinerte Atomkoordinaten, äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	$s.o.f.$
Sr(1)	0,20139(14)	0,2537(3)	0,48643(13)	0,0293(6)	1
Sr(2)	0	0,2341(4)	0,5143(3)	0,0306(9)	1
Sr(3)	0,09912(14)	0,7458(2)	0,0095(3)	0,0249(5)	1
(Si,Al)(1)	0	-0,0479(8)	1,1890(8)	0,0072(2)	0,808/0,192
(Si,Al)(2)	0,3052(2)	-0,0146(5)	0,6607(5)	0,0072(2)	0,808/0,192
(Si,Al)(3)	0,1963(2)	0,9380(5)	0,8132(4)	0,0072(2)	0,808/0,192
(Si,Al)(4)	0	0,0103(11)	0,8372(9)	0,0072(2)	0,808/0,192
(Si,Al)(5a)	0,1133(2)	-0,0086(11)	0,3358(9)	0,0072(2)	0,524(6)/0,124(2)
(Si,Al)(6a)	0,1147(3)	1,0592(9)	0,6805(7)	0,0072(2)	0,524(6)/0,124(2)
(Si,Al)(5b)	0,0755(5)	0,0425(13)	0,3119(12)	0,0072(2)	0,284(6)/0,067(2)
(Si,Al)(6b)	0,0796(5)	0,9872(16)	0,6656(14)	0,0072(2)	0,284(6)/0,067(2)
(Si,Al)(7)	0	0,3645(9)	1,1608(8)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(8)	0,1254(2)	0,6310(6)	0,6584(5)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(9)	0,1866(2)	0,3584(5)	0,8533(5)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(10)	0,0631(2)	0,3580(6)	0,8620(5)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(11)	0,2491(2)	0,3781(6)	0,1539(6)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(12)	0,3133(2)	0,3455(5)	0,8584(4)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(13)	0,1264(2)	0,3688(6)	0,1559(5)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(14)	0,0614(2)	0,6348(6)	1,3599(5)	0,00663(14)	0,808/0,192
(Si,Al)(15)	0	0,6384(9)	0,6595(7)	0,00663(14)	0,808/0,192
N(1)	0	0,377(2)	0,965(2)	0,0108(4)	1
N(2)	0,1894(6)	0,5154(12)	0,7114(10)	0,0108(4)	1
N(3)	0,0636(6)	0,4760(16)	1,2192(12)	0,0108(4)	1
N(4)	0,1239(5)	0,6175(17)	0,4646(14)	0,0108(4)	1
N(5)	0,1232(5)	0,3927(16)	-0,0359(14)	0,0108(4)	1
N(6)	0,2505(6)	0,3827(15)	-0,0419(13)	0,0108(4)	1
N(7)	0,1876(6)	0,4807(12)	0,2180(10)	0,0108(4)	1
N(8)	1/2	1,413(2)	0,9668(19)	0,0108(4)	1
N(9)	0,0605(6)	0,5381(15)	0,7332(11)	0,0108(4)	1
N(10)	0,2479(9)	0,154(2)	0,2167(16)	0,0100(5)	1
N(11)	0,0602(8)	0,148(2)	0,7859(17)	0,0100(5)	1
N(12)	0,0611(9)	-0,153(2)	0,2720(16)	0,0100(5)	1
N(13)	0,1333(7)	0,1477(18)	0,1973(15)	0,0100(5)	1
N(14)	0,1339(7)	0,843(2)	0,7345(16)	0,0100(5)	1
N(15)	0,3201(5)	-0,1521(17)	0,2530(14)	0,0100(5)	1
N(16)	0,3249(6)	0,1266(16)	0,7985(15)	0,0100(5)	1
(N,O)(17)	0	0,164(2)	1,2397(17)	0,006(2)	0,714/0,286
(N,O)(18)	0	-0,134(2)	0,6947(17)	0,006(2)	0,714/0,286
(N,O)(19)	0,1093(4)	0,1020(17)	0,5030(14)	0,0110(9)	0,714/0,286
(N,O)(20)	0,2932(4)	0,0916(15)	0,4992(12)	0,0110(9)	0,714/0,286
(N,O)(21)	0	-0,082(2)	1,005(2)	0,0110(9)	0,714/0,286

**Tabelle 17-8. Anisotrope Auslenkungsparameter der Sr-Lagen von  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 0$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr(1)	0,0633(19)	0,0189(9)	0,0057(6)	-0,0008(5)	0,0075(9)	0,0045(9)
Sr(2)	0,057(2)	0,0265(13)	0,0084(11)	0,0021(11)	0	0
Sr(3)	0,0409(10)	0,0129(7)	0,0210(9)	0,0055(9)	0,0195(6)	0,0074(9)

## 17.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

**Tabelle 17-9. Ausgewählte Sr-(N,O)-Abstände (in Å) in  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_x$  ( $x \approx 0$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Sr(1)-(N,O)(19)	2,458(10)	Sr(2)-N(11)	2,914(16) 2x
Sr(1)-(N,O)(20)	2,487(11)	Sr(2)-(N,O)(18)	3,2040(15)
Sr(1)-N(15)	2,582(13)	Sr(2)-N(9)	3,340(12) 2x
Sr(1)-N(10)	2,782(16)	Sr(3)-N(12)	2,652(16)
Sr(1)-N(2)	2,841(9)	Sr(3)-(N,O)(21)	2,672(8)
Sr(1)-N(6)	2,961(12)	Sr(3)-N(14)	2,722(14)
Sr(1)-N(7)	2,984(9)	Sr(3)-N(5)	2,735(12)
Sr(1)-N(13)	3,174(15)	Sr(3)-(N,O)(20)	2,821(11)
Sr(1)-N(4)	3,287(13)	Sr(3)-N(3)	2,897(11)
Sr(2)-(N,O)(17)	2,542(16)	Sr(3)-N(9)	3,084(11)
Sr(2)-N(8)	2,677(17)	Sr(3)-N(16)	3,314(14)
Sr(2)-(N,O)(19)	2,766(9) 2x	Sr(3)-N(7)	3,446(12)

**Tabelle 17-10. Ausgewählte (Si,Al)-(N,O)-Abstände (in Å) in  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_x$  ( $x \approx 0$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(Si,Al)(1)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	1,653(17)	(Si,Al)(7)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,798(13)	2x
(Si,Al)(1)-(N,O)(21) <sup>[2]</sup>	1,685(19)	(Si,Al)(8)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,741(16)	
(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,81(2) 2x	(Si,Al)(8)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,758(15)	
(Si,Al)(2)-(N,O)(20) <sup>[2]</sup>	1,689(12)	(Si,Al)(8)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,807(14)	
(Si,Al)(2)-N(16) <sup>[2]/[3]</sup>	1,701(14)	(Si,Al)(8)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,815(14)	
(Si,Al)(2)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,71(2)	(Si,Al)(9)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,743(10)	
(Si,Al)(2)-N(13) <sup>[3]</sup>	1,793(17)	(Si,Al)(9)-N(6) <sup>[3]</sup>	1,791(14)	
(Si,Al)(3)-(N,O)(20) <sup>[2]</sup>	1,717(12)	(Si,Al)(9)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	1,799(14)	
(Si,Al)(3)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,72(2)	(Si,Al)(9)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,822(13)	
(Si,Al)(3)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	1,736(14)	(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,714(14)	
(Si,Al)(3)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,784(18)	(Si,Al)(10)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,720(16)	
(Si,Al)(4)-(N,O)(21) <sup>[2]</sup>	1,671(19)	(Si,Al)(10)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,765(11)	
(Si,Al)(4)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	1,684(18)	(Si,Al)(10)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,784(12)	
(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,816(18)	(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,736(14)	
(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,816(19)	(Si,Al)(11)-N(7) <sup>[3]</sup>	1,744(14)	
(Si,Al)(5a)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	1,729(15)	(Si,Al)(11)-N(6) <sup>[3]</sup>	1,774(13)	
(Si,Al)(5a)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,74(2)	(Si,Al)(11)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,775(16)	
(Si,Al)(5a)-N(16) <sup>[2]/[3]</sup>	1,739(15)	(Si,Al)(12)-N(16) <sup>[2]/[3]</sup>	1,748(13)	
(Si,Al)(5a)-N(13) <sup>[3]</sup>	1,779(16)	(Si,Al)(12)-N(6) <sup>[3]</sup>	1,759(14)	
(Si,Al)(6a)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	1,644(14)	(Si,Al)(12)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,790(14)	
(Si,Al)(6a)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,734(19)	(Si,Al)(12)-N(7) <sup>[3]</sup>	1,819(10)	
(Si,Al)(6a)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,752(17)	(Si,Al)(13)-N(13) <sup>[3]</sup>	1,705(15)	
(Si,Al)(6a)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	1,813(14)	(Si,Al)(13)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,749(14)	
(Si,Al)(5b)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,545(19)	(Si,Al)(13)-N(7) <sup>[3]</sup>	1,763(14)	
(Si,Al)(5b)-N(13) <sup>[3]</sup>	1,886(19)	(Si,Al)(13)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,781(14)	
(Si,Al)(5b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	1,957(16)	(Si,Al)(14)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,744(13)	
(Si,Al)(5b)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	2,107(14)	(Si,Al)(14)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,758(14)	
(Si,Al)(6b)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,69(2)	(Si,Al)(14)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,778(18)	
(Si,Al)(6b)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,79(2)	(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup>	1,780(11)	
(Si,Al)(6b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	1,844(17)	(Si,Al)(15)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	1,732(16)	
(Si,Al)(6b)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	2,104(14)	(Si,Al)(15)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,747(14)	2x
(Si,Al)(7)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	1,661(17)	(Si,Al)(15)-N(8) <sup>[3]</sup>	1,788(19)	
(Si,Al)(7)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,77(2)			

**Tabelle 17-11. Ausgewählte (Si,Al)-N-Winkel (in °) in  $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_x$  ( $x \approx 0$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(N,O)(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-(N,O)(21) <sup>[2]</sup>	114,9(9)	N(13) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(7) <sup>[3]</sup>	108,2(7)	
(N,O)(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	107,6(7)	N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(7) <sup>[3]</sup>	107,7(6)	
(N,O)(21) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	110,2(6)	N(13) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(3) <sup>[3]</sup>	116,5(7)	
(N,O)(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	107,6(7)	N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(3) <sup>[3]</sup>	103,8(6)	
(N,O)(21) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	110,2(6)	N(7) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(3) <sup>[3]</sup>	111,4(6)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(12) <sup>[3]</sup>	106,0(12)	N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(4) <sup>[3]</sup>	108,7(6)	
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N16 <sup>[2]/[3]</sup>	112,9(6)	N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(12) <sup>[3]</sup>	106,4(6)	
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(10) <sup>[3]</sup>	114,9(7)	N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(12) <sup>[3]</sup>	108,1(9)	
N(16) <sup>[2]/[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(10) <sup>[3]</sup>	111,2(6)	N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup>	106,5(7)	
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(13) <sup>[3]</sup>	123,9(6)	N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup>	112,0(7)	
N(16) <sup>[2]/[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(13) <sup>[3]</sup>	89,3(7)	N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup>	114,8(9)	
N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(13) <sup>[3]</sup>	101,6(7)	(N,O)(18) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(15)-N(9) <sup>[3]</sup>	110,6(5)	2x
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(10) <sup>[3]</sup>	109,6(7)	N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)-N(9) <sup>[3]</sup>	109,8(8)	
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	117,3(6)	(N,O)(18) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(15)-N(8) <sup>[3]</sup>	113,0(8)	
N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	112,2(7)	N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)-N(8) <sup>[3]</sup>	106,3(5)	2x
(N,O)(20) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(14) <sup>[3]</sup>	117,4(6)	(Si,Al)(10)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(10)	115,1(10)	
N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(14) <sup>[3]</sup>	105,6(8)	(Si,Al)(10)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)	121,7(5)	2x
N(15) <sup>[2]/[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(14) <sup>[3]</sup>	93,4(7)	(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(9)	124,3(8)	
(N,O)(21) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	115,6(9)	(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8)	113,5(5)	
(N,O)(21) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	117,8(6)	(Si,Al)(9)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8)	119,2(8)	
(N,O)(18) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	99,7(6)	(Si,Al)(14)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)	124,5(8)	
(N,O)(21) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	117,8(6)	(Si,Al)(13)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)	113,1(7)	
(N,O)(18) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	99,7(6)	(Si,Al)(14)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)	120,5(8)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)-N(11) <sup>[3]</sup>	103,1(11)	(Si,Al)(14)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8)	123,5(8)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(12) <sup>[3]</sup>	123,4(7)	(Si,Al)(14)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	113,2(7)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(16) <sup>[2]/[3]</sup>	117,4(7)	(Si,Al)(8)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	120,7(7)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(16) <sup>[2]/[3]</sup>	102,4(9)	(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)	123,8(8)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(13) <sup>[3]</sup>	108,5(7)	(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(9)	111,3(7)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(13) <sup>[3]</sup>	111,2(8)	(Si,Al)(13)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(9)	119,9(7)	
N(16) <sup>[2]/[3]</sup> -(Si,Al)(5a)-N(13) <sup>[3]</sup>	88,6(8)	(Si,Al)(12)-N(6) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	121,7(7)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5b)-N(13) <sup>[3]</sup>	115,2(10)	(Si,Al)(12)-N(6) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(9)	114,9(7)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	120,8(9)	(Si,Al)(11)-N(6) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(9)	120,8(7)	
N(13) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	95,6(7)	(Si,Al)(11)-N(7) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)	111,6(5)	
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5b)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	98,7(11)	(Si,Al)(11)-N(7) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	123,9(8)	
N(13) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5b)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	105,1(8)	(Si,Al)(13)-N(7) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	123,6(8)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5b)-(N,O)(17) <sup>[2]</sup>	121,4(7)	(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)	109,2(10)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(11) <sup>[3]</sup>	114,0(7)	(Si,Al)(14)-N(8) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)	119,2(6)	2x
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(14) <sup>[3]</sup>	118,3(8)	(Si,Al)(15)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(10)	127,0(8)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(14) <sup>[3]</sup>	113,0(7)	(Si,Al)(15)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8)	112,6(6)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	110,2(7)	(Si,Al)(10)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8)	120,3(8)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	106,5(8)	(Si,Al)(2)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	118,1(9)	
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6a)-N(15) <sup>[2]/[3]</sup>	91,9(8)	(Si,Al)(2)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	119,6(11)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6b)-N(14) <sup>[3]</sup>	113,5(10)	(Si,Al)(3)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	121,8(12)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	106,7(9)	(Si,Al)(6b)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(10)	154,3(12)	
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6b)-(N,O)(19) <sup>[2]</sup>	106,7(8)	(Si,Al)(10)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6a)	122,8(11)	
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6b)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	89,1(10)	(Si,Al)(6b)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	88,5(9)	
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6b)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	109,6(8)	(Si,Al)(10)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	116,6(10)	
(N,O)(19) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6b)-(N,O)(18) <sup>[2]</sup>	129,9(8)	(Si,Al)(6a)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	120,4(9)	
(N,O)(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(1) <sup>[3]</sup>	118,4(9)	(Si,Al)(5b)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)	137,8(11)	
(N,O)(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(3) <sup>[3]</sup>	107,0(5)	(Si,Al)(5a)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)	113,8(11)	
N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)-N(3) <sup>[3]</sup>	105,6(5)	(Si,Al)(5b)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	82,0(9)	

$(\text{N},\text{O})(17)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(7)-\text{N}(3)^{[3]}$	107,0(5)	$(\text{Si},\text{Al})(5a)-\text{N}(12)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(1)$	115,8(10)
$\text{N}(1)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(7)-\text{N}(3)^{[3]}$	105,6(5)	$(\text{Si},\text{Al})(14)-\text{N}(12)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(1)$	125,3(12)
$\text{N}(3)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(7)-\text{N}(3)^{[3]}$	113,3(9)	$(\text{Si},\text{Al})(13)-\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(5a)$	140,2(10)
$\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(4)^{[3]}$	116,7(7)	$(\text{Si},\text{Al})(13)-\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(2)$	125,2(9)
$\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(2)^{[3]}$	103,6(7)	$(\text{Si},\text{Al})(5a)-\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(2)$	88,8(7)
$\text{N}(4)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(2)^{[3]}$	104,8(6)	$(\text{Si},\text{Al})(13)-\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	117,2(10)
$\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(9)^{[3]}$	107,4(6)	$(\text{Si},\text{Al})(2)-\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	117,1(8)
$\text{N}(4)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(9)^{[3]}$	109,5(6)	$(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6a)$	134,6(10)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(9)^{[3]}$	115,1(6)	$(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(3)$	128,1(10)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(6)^{[3]}$	106,9(6)	$(\text{Si},\text{Al})(6a)-\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(3)$	87,5(7)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}$	102,1(6)	$(\text{Si},\text{Al})(8)-\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	109,2(10)
$\text{N}(6)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}$	115,4(6)	$(\text{Si},\text{Al})(3)-\text{N}(14)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	119,3(9)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(5)^{[3]}$	110,0(6)	$(\text{Si},\text{Al})(3)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)$	127,9(8)
$\text{N}(6)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(5)^{[3]}$	112,7(5)	$(\text{Si},\text{Al})(3)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6a)$	87,0(6)
$\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(5)^{[3]}$	109,1(6)	$(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6a)$	126,0(8)
$\text{N}(5)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(11)^{[3]}$	112,8(7)	$(\text{Si},\text{Al})(3)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6a)$	87,0(6)
$\text{N}(5)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(1)^{[3]}$	113,6(7)	$(\text{Si},\text{Al})(9)-\text{N}(15)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(6a)$	126,0(8)
$\text{N}(11)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(1)^{[3]}$	104,6(9)	$(\text{Si},\text{Al})(2)-\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(5a)$	93,2(7)
$\text{N}(5)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(9)^{[3]}$	105,5(6)	$(\text{Si},\text{Al})(2)-\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)$	140,2(9)
$\text{N}(11)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(9)^{[3]}$	115,4(6)	$(\text{Si},\text{Al})(5a)-\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)$	123,2(9)
$\text{N}(1)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(10)-\text{N}(9)^{[3]}$	105,0(7)	$(\text{Si},\text{Al})(1)-(N,O)(17)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(7)$	138,4(10)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(7)^{[3]}$	113,2(5)	$(\text{Si},\text{Al})(1)-(N,O)(17)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	70,8(5)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(6)^{[3]}$	106,0(6)	$(\text{Si},\text{Al})(7)-(N,O)(17)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	121,6(5)
$\text{N}(7)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(6)^{[3]}$	109,9(6)	$(\text{Si},\text{Al})(5b)-(N,O)(17)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	115,7(9)
$\text{N}(2)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(10)^{[3]}$	110,6(8)	$(\text{Si},\text{Al})(4)-(N,O)(18)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(15)$	140,6(10)
$\text{N}(7)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(10)^{[3]}$	107,3(8)	$(\text{Si},\text{Al})(4)-(N,O)(18)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	79,5(6)
$\text{N}(6)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(11)-\text{N}(10)^{[3]}$	109,8(6)	$(\text{Si},\text{Al})(15)-(N,O)(18)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	113,7(5)
$\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(6)^{[3]}$	116,1(6)	$(\text{Si},\text{Al})(6b)-(N,O)(18)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	126,6(10)
$\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(4)^{[3]}$	100,5(7)	$(\text{Si},\text{Al})(6a)-(N,O)(19)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5a)$	139,3(9)
$\text{N}(6)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(4)^{[3]}$	113,5(5)	$(\text{Si},\text{Al})(5a)-(N,O)(19)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(6b)$	119,8(8)
$\text{N}(16)^{[2]/[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(7)^{[3]}$	117,1(6)	$(\text{Si},\text{Al})(6a)-(N,O)(19)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	148,4(8)
$\text{N}(6)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(7)^{[3]}$	103,7(6)	$(\text{Si},\text{Al})(6b)-(N,O)(19)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(5b)$	116,4(8)
$\text{N}(4)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(12)-\text{N}(7)^{[3]}$	105,9(6)	$(\text{Si},\text{Al})(2)-(N,O)(20)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(3)$	139,9(7)
$\text{N}(13)^{[3]}-(\text{Si},\text{Al})(13)-\text{N}(5)^{[3]}$	108,8(7)	$(\text{Si},\text{Al})(4)-(N,O)(20)^{[2]}-(\text{Si},\text{Al})(1)$	146,8(11)



## 17.2.3 Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen

**Tabelle 17-12. Zusammenfassung der Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In Modell 1 sind die Tetraederzentren der kantenverknüpften Tetraeder ausschließlich mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzt. In Modell 2 sind alle Tetraederzentren der fehlgeordneten Sechseringsschicht mit  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen mischbesetzt, wohingegen in Modell 3 von einer Mischbesetzung aller Tetraederzentren des Silicatgerüsts ausgegangen wird.**

	Modell 1	Modell2	Modell 3
Sr(1)	2001	1873	1830
Sr(2)	1859	1960	1947
Sr(3)	1698	1778	1757
(Si,Al)(1)	9718	8303	9214
(Si,Al)(2)	7901	8100	8903
(Si,Al)(3)	7690	7873	8653
(Si,Al)(4)	9787	8366	9294
(Si,Al)(5)	7644	8069	8900
(Si,Al)(6)	7671	8083	8912
(Si,Al)(7)	9325	9642	9174
(Si,Al)(8)	9271	9221	8732
(Si,Al)(9)	9202	9028	8523
(Si,Al)(10)	9355	9579	9074
(Si,Al)(11)	9448	9210	8697
(Si,Al)(12)	9398	9211	8687
(Si,Al)(13)	9526	9514	9016
(Si,Al)(14)	9201	9360	8883
(Si,Al)(15)	9425	9659	9200
N(1)	6162	5898	5544
N(2)	6158	6287	5932
N(3)	6115	5985	5594
N(4)	6070	6137	5798
N(5)	6260	6246	5891
N(6)	6079	6247	5918
N(7)	6063	6182	5826
N(8)	6203	6063	5668
N(9)	6084	5968	5584
N(10)	5427	5739	6024
N(11)	5747	5455	5672
N(12)	5790	5501	5721
N(13)	5345	5453	5683
N(14)	5526	5655	5896
N(15)	5354	5595	5861
N(16)	5389	5628	5917
(N,O)(17)	4692	4290	4391
(N,O)(18)	4311	3941	4057
(N,O)(19)	4093	4202	4558
(N,O)(20)	4008	4267	4646
(N,O)(21)	4801	4121	4461
Gesamt-MAPLE-Wert	445374	445139	445124
$\Delta$	$4,3\cdot 10^{-3} \%$	0,05 %	0,05%
Vergleichswert ( $5 \text{ SrSiN}_2 + 5 \text{ AlN} + 5 \text{ Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ ): $445355 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			

Typische partielle MAPLE-Werte in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $\text{Sr}^{2+}$  1500 – 2100;  $\text{Si}^{4+}$  9000 – 10200,  $(\text{Si,Al})^{3,375+}$  6812 – 7575;  $(\text{Si,Al})^{3,5+}$  7250 – 8100,  $(\text{Si,Al})^{3,8077+}$  8327 – 9392,  $(\text{N,O})^{[2]2,714-}$  3970 - 5115,  $\text{N}^{[3]3-}$  5200 – 6300.<sup>[223,302]</sup>

17.3 Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>

## 17.3.1 Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren

**Tabelle 17-13. Verfeinerte Atomkoordinaten, (äquivalente) isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> / <i>U</i> <sub>iso</sub>	<i>s.o.f.</i>
Ba(1)	0,12468(6)	0,22134(5)	0,55722(5)	0,01230(10)	1
Ba(2)	0,09360(6)	0,43689(5)	0,90182(5)	0,01276(11)	1
Ba(3)	0,13226(6)	0,59238(4)	0,50122(4)	0,01022(9)	1
Ba(4)	0,07868(6)	0,06168(4)	0,93589(4)	0,01253(10)	1
Ba(5)	0,47515(6)	0,09672(5)	0,94981(4)	0,01453(10)	1
Ba(6a)	-0,31379(12)	-0,20685(12)	0,91496(11)	0,0131(2)	0,676(3)
Ba(6b)	-0,3051(2)	-0,2518(3)	0,8865(2)	0,0167(4)	0,324(3)
Ba(7)	0,53321(7)	0,85900(5)	0,53162(5)	0,01640(12)	1
Ba(8)	-0,24739(6)	0,54409(5)	0,51926(4)	0,01559(11)	1
(Si,Al)(1)	0,2086(3)	0,0777(2)	0,61408(18)	0,0041(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(2)	-0,0509(3)	-0,0822(2)	-0,60729(18)	0,0042(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(3)	0,0181(3)	0,7348(2)	0,83839(19)	0,0076(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(4)	0,2748(3)	0,7340(2)	0,84089(19)	0,0060(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(5)	0,4577(3)	0,1643(2)	0,57118(18)	0,0061(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(6)	-0,2340(3)	0,1924(2)	0,85764(19)	0,0053(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(7)	0,4331(3)	0,4828(2)	0,88110(18)	0,0049(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(8a)	-0,2388(4)	0,4941(3)	0,8817(3)	0,0033(4)	0,1127(6)/0,563(3)
(Si,Al)(8b)	-0,3241(6)	0,3964(4)	0,8454(5)	0,0033(4)	0,0540(6)/0,270(3)
(Si,Al)(9)	0,4499(3)	0,4623(2)	0,59659(19)	0,0047(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(10)	0,2164(3)	0,1685(2)	0,57330(19)	0,0044(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(11)	0,3252(3)	-0,1685(2)	-1,15523(18)	0,0040(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(12)	0,5291(3)	0,6766(2)	1,1486(2)	0,0045(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(13)	0,4720(2)	0,12518(19)	1,29818(18)	0,0033(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(14)	-0,2363(3)	0,2742(2)	0,3053(2)	0,0040(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(15)	0,4555(3)	0,3814(2)	1,1461(2)	0,0041(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(16)	-0,2515(2)	0,5307(2)	0,15647(18)	0,0037(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(17)	0,3213(3)	0,5570(2)	1,28633(19)	0,0042(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(18)	0,0392(3)	0,6809(2)	1,1447(2)	0,0045(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(19)	-0,0340(3)	0,3852(2)	1,1574(2)	0,0036(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(20)	-0,1037(2)	0,1000(2)	0,16381(19)	0,0031(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(21)	0,2565(3)	0,2718(2)	0,2965(2)	0,0042(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(22)	0,1834(3)	-0,0221(2)	1,3067(2)	0,0061(5)	0,167/0,833
(Si,Al)(23)	0,6939(3)	-0,0220(2)	1,3029(2)	0,0052(4)	0,167/0,833
(Si,Al)(24)	-0,1067(3)	0,82523(19)	0,29344(19)	0,0040(4)	0,167/0,833
N(1)	-0,0060(9)	-0,1725(7)	0,4848(7)	0,0091(12)	1
N(2)	0,2282(9)	-0,1779(7)	0,9604(7)	0,0100(13)	1
N(3)	0,3701(9)	0,2971(7)	0,4936(7)	0,0093(13)	1
N(4)	0,4123(8)	0,5820(7)	0,4758(6)	0,0106(12)	1
N(5)	-0,1924(9)	0,0093(7)	0,5067(7)	0,0085(12)	1
N(6)	-0,1456(9)	0,2973(7)	0,4976(7)	0,0099(13)	1
N(7)	-0,1087(8)	-0,1729(7)	0,7221(7)	0,0089(11)	1
N(8)	-0,2027(8)	0,0732(6)	0,9754(6)	0,0076(12)	1
N(9)	0,2899(9)	0,0099(7)	0,5059(7)	0,0117(12)	1
N(10)	0,4179(8)	0,6426(7)	0,9471(6)	0,0070(11)	1

N(11)	-0,1508(8)	0,3573(7)	0,9625(6)	0,0046(12)	1
N(12)	0,4873(7)	-0,0255(5)	1,2366(5)	0,0081(9)	1
N(13)	0,3502(9)	0,4672(7)	0,6938(6)	0,0108(12)	1
N(14)	0,5719(7)	1,1341(5)	0,4885(5)	0,0043(10)	1
N(15)	-0,1329(8)	0,1907(6)	0,7600(6)	0,0081(11)	1
N(16)	-0,1020(8)	0,6827(6)	0,2054(6)	0,0151(11)	1
N(17)	0,3331(8)	0,8272(7)	0,7266(7)	0,0090(10)	1
N(18a)	-0,4350(12)	0,1678(10)	0,7532(9)	0,0062(10)	0,676(3)
N(18b)	-0,4232(19)	0,2161(17)	0,7681(16)	0,0062(10)	0,324(3)
N(19)	0,1967(7)	0,8297(6)	0,2273(7)	0,0142(9)	1
N(20)	0,2735(7)	0,1161(5)	1,2411(6)	0,0096(9)	1
N(21)	-0,3066(7)	-0,1749(6)	1,2217(6)	0,0114(9)	1
N(22)	0,3565(9)	0,3527(7)	0,9544(7)	0,0082(13)	1
N(23)	-0,0216(7)	-0,0321(5)	1,2359(6)	0,0088(9)	1
N(24)	0,1491(8)	0,0189(6)	0,7091(6)	0,0050(10)	1
N(25a)	-0,0711(13)	0,6430(10)	0,9421(10)	0,0062(10)	0,676(3)
N(25b)	-0,040(2)	0,6821(17)	0,9580(17)	0,0062(10)	0,324(3)
N(26)	-0,2260(7)	0,1211(5)	0,2361(6)	0,0092(9)	1
N(27)	-0,3490(9)	0,4878(7)	0,7026(7)	0,0129(11)	1
N(28)	0,3992(7)	0,6904(5)	0,2160(6)	0,0118(10)	1
N(29)	0,0500(7)	0,2528(5)	0,2294(6)	0,0094(9)	1
N(30)	0,0726(8)	0,6355(7)	0,7433(7)	0,0089(11)	1
N(31)	0,5522(7)	0,2573(5)	1,2290(6)	0,0094(9)	1
N(32)	0,3297(7)	0,4018(5)	1,2170(6)	0,0103(10)	1
N(33)	-0,1556(7)	0,4068(5)	0,2370(6)	0,0102(10)	1
N(34)	0,6095(7)	0,5370(5)	1,2108(5)	0,0080(9)	1
N(35)	-0,3583(9)	0,5024(7)	-0,0372(7)	0,0155(13)	1
N(36)	0,1156(7)	0,5411(5)	1,2097(6)	0,0081(9)	1

**Tabelle 17-14. Anisotrope Auslenkungsparameter der Ba- und (Si,Al)-Atome in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba(1)	0,0110(2)	0,0114(2)	0,0223(2)	0,00989(17)	0,01268(18)	0,00636(19)
Ba(2)	0,0095(2)	0,0133(2)	0,01648(19)	0,00765(17)	0,00721(16)	0,00282(19)
Ba(3)	0,0113(2)	0,0123(2)	0,00671(15)	0,00029(13)	0,00340(15)	0,00500(18)
Ba(4)	0,0130(2)	0,0154(2)	0,00686(15)	-0,00119(13)	0,00159(15)	0,00732(19)
Ba(5)	0,0089(2)	0,0250(2)	0,00697(15)	-0,00039(14)	0,00366(15)	0,00049(18)
Ba(6a)	0,0161(4)	0,0081(4)	0,0155(4)	0,0037(3)	0,0088(3)	0,0016(4)
Ba(6b)	0,0156(7)	0,0179(10)	0,0151(7)	0,0080(7)	0,0064(5)	0,0044(7)
Ba(7)	0,0165(3)	0,0127(2)	0,0175(2)	0,00619(17)	0,00719(19)	0,0023(2)
Ba(8)	0,0097(2)	0,0271(2)	0,00892(16)	0,00110(15)	0,00446(16)	0,00359(19)
(Si,Al)(1)	0,0045(10)	0,0037(8)	0,0026(6)	0,0001(6)	0,0009(6)	0,0007(7)
(Si,Al)(2)	0,0027(10)	0,0040(9)	0,0037(7)	0,0013(6)	0,0006(6)	-0,0005(7)
(Si,Al)(3)	0,0104(11)	0,0120(10)	0,0037(7)	0,0029(6)	0,0038(7)	0,0083(9)
(Si,Al)(4)	0,0087(11)	0,0066(9)	0,0027(7)	0,0003(6)	0,0018(7)	0,0040(8)
(Si,Al)(5)	0,0039(8)	0,0104(8)	0,0045(6)	0,0016(5)	0,0025(5)	0,0020(6)
(Si,Al)(6)	0,0052(10)	0,0064(9)	0,0037(7)	0,0000(6)	0,0025(6)	-0,0002(8)
(Si,Al)(7)	0,0069(11)	0,0068(9)	0,0027(7)	0,0005(6)	0,0030(7)	0,0033(9)
(Si,Al)(9)	0,0054(10)	0,0051(9)	0,0024(7)	-0,0004(6)	0,0019(6)	-0,0007(8)
(Si,Al)(10)	0,0042(10)	0,0059(9)	0,0017(7)	0,0009(6)	0,0007(6)	0,0008(8)
(Si,Al)(11)	0,0044(10)	0,0052(9)	0,0032(7)	0,0006(6)	0,0020(6)	0,0021(8)
(Si,Al)(12)	0,0046(11)	0,0041(9)	0,0045(8)	0,0002(6)	0,0024(7)	0,0000(8)
(Si,Al)(13)	0,0041(10)	0,0019(8)	0,0040(7)	0,0004(6)	0,0023(6)	0,0003(7)
(Si,Al)(14)	0,0034(11)	0,0028(9)	0,0059(8)	0,0024(6)	0,0023(7)	0,0010(8)
(Si,Al)(15)	0,0048(11)	0,0049(9)	0,0029(7)	0,0008(6)	0,0019(7)	0,0019(8)
(Si,Al)(16)	0,0020(10)	0,0063(8)	0,0033(7)	0,0025(6)	0,0016(6)	0,0014(8)
(Si,Al)(17)	0,0041(10)	0,0042(9)	0,0032(7)	0,0019(6)	0,0009(6)	0,0011(8)
(Si,Al)(18)	0,0052(11)	0,0035(8)	0,0044(8)	-0,0001(6)	0,0018(7)	0,0015(8)
(Si,Al)(19)	0,0022(11)	0,0042(8)	0,0034(7)	-0,0007(6)	0,0006(6)	0,0010(8)
(Si,Al)(20)	0,0029(10)	0,0045(9)	0,0036(7)	0,0005(6)	0,0028(6)	0,0012(8)
(Si,Al)(21)	0,0053(11)	0,0040(9)	0,0045(7)	0,0028(6)	0,0030(7)	0,0019(8)
(Si,Al)(22)	0,0054(11)	0,0072(9)	0,0058(8)	-0,0004(7)	0,0039(7)	-0,0004(8)
(Si,Al)(23)	0,0045(12)	0,0060(9)	0,0048(8)	0,0000(6)	0,0026(7)	0,0007(8)
(Si,Al)(24)	0,0033(10)	0,0033(8)	0,0050(7)	0,0008(6)	0,0021(6)	0,0000(7)

## 17.3.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel

**Table 17-1. Ausgewählte Abstände Ba-N (in Å) in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

Ba(1)-N(24)	2,610(5)	Ba(4)-N(15)	2,677(6)	Ba(6a)-N(27)	3,680(7)
Ba(1)-N(6)	2,744(8)	Ba(4)-N(20)	2,769(5)	Ba(6b)-N(25b)	2,614(18)
Ba(1)-N(3)	2,744(8)	Ba(4)-N(24)	2,805(6)	Ba(6b)-N(35)	2,669(7)
Ba(1)-N(13)	2,769(7)	Ba(4)-N(7)	2,844(7)	Ba(6b)-N(10)	3,045(7)
Ba(1)-N(29)	3,146(5)	Ba(4)-N(8)	3,019(7)	Ba(6b)-N(27)	3,102(8)
Ba(1)-N(5)	3,167(7)	Ba(4)-N(2)	3,119(7)	Ba(6b)-N(7)	3,116(7)
Ba(1)-N(9)	3,192(8)	Ba(4)-N(22)	3,484(7)	Ba(6b)-N(16)	3,119(6)
Ba(1)-N(26)	3,377(7)	Ba(5)-N(18a)	2,624(10)	Ba(6b)-N(8)	3,255(7)
Ba(2)-N(30)	2,618(6)	Ba(5)-N(18b)	2,701(16)	Ba(6b)-N(17)	3,450(8)
Ba(2)-N(11)	2,718(7)	Ba(5)-N(24)	2,883(6)	Ba(7)-N(4)	2,763(7)
Ba(2)-N(22)	2,738(7)	Ba(5)-N(26)	2,975(5)	Ba(7)-N(14)	2,841(5)
Ba(2)-N(15)	2,782(7)	Ba(5)-N(31)	2,987(5)	Ba(7)-N(5)	2,911(7)
Ba(2)-N(32)	3,061(5)	Ba(5)-N(8)	3,127(7)	Ba(7)-N(9)	3,069(8)
Ba(2)-N(25a)	3,099(10)	Ba(5)-N(22)	3,141(7)	Ba(7)-N(12)	3,151(5)
Ba(2)-N(10)	3,209(7)	Ba(5)-N(17)	3,167(7)	Ba(7)-N(28)	3,189(5)
Ba(2)-N(36)	3,246(5)	Ba(5)-N(12)	3,192(5)	Ba(7)-N(7)	3,224(7)
Ba(2)-N(25b)	3,284(17)	Ba(5)-N(2)	3,311(7)	Ba(7)-N(19)	3,252(6)
Ba(3)-N(13)	2,743(6)	Ba(6a)-N(8)	2,788(7)	Ba(7)-N(17)	3,398(6)
Ba(3)-N(30)	2,886(6)	Ba(6a)-N(10)	2,902(7)	Ba(8)-N(27)	2,547(7)
Ba(3)-N(17)	2,913(7)	Ba(6a)-N(35)	3,007(7)	Ba(8)-N(30)	2,796(7)
Ba(3)-N(4)	2,922(7)	Ba(6a)-N(25a)	3,054(1)	Ba(8)-N(34)	2,800(5)
Ba(3)-N(36)	2,979(5)	Ba(6a)-N(16)	3,144(6)	Ba(8)-N(6)	2,994(7)
Ba(3)-N(1)	3,021(7)	Ba(6a)-N(21)	3,154(6)	Ba(8)-N(7)	3,178(7)
Ba(3)-N(33)	3,028(5)	Ba(6a)-N(17)	3,189(7)	Ba(8)-N(4)	3,287(7)
Ba(3)-N(16)	3,146(6)	Ba(6a)-N(23)	3,307(5)		
Ba(3)-N(6)	3,571(6)	Ba(6a)-N(7)	3,421(5)		

**Table 17-2. Ausgewählte Bindungslängen (Si,Al)-N (in Å); Standardabweichungen in Klammern.**

(Si,Al)(1)-N(17) <sup>[2]</sup>	1,747(6)	(Si,Al)(12)-N(34) <sup>[3]</sup>	1,785(6)
(Si,Al)(1)-N(24) <sup>[2]</sup>	1,766(6)	(Si,Al)(12)-N(21) <sup>[3]</sup>	1,785(6)
(Si,Al)(1)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,800(7)	(Si,Al)(12)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,817(6)
(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,879(7)	(Si,Al)(13)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,721(5)
(Si,Al)(2)-N(7) <sup>[2]</sup>	1,738(6)	(Si,Al)(13)-N(20) <sup>[3]</sup>	1,732(6)
(Si,Al)(2)-N(24) <sup>[2]</sup>	1,766(7)	(Si,Al)(13)-N(31) <sup>[3]</sup>	1,743(6)
(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,782(7)	(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,743(6)
(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,839(7)	(Si,Al)(14)-N(6) <sup>[2]</sup>	1,736(7)
(Si,Al)(3)-N(25b) <sup>[2]</sup>	1,644(17)	(Si,Al)(14)-N(33) <sup>[3]</sup>	1,743(6)
(Si,Al)(3)-N(30) <sup>[2]</sup>	1,748(7)	(Si,Al)(14)-N(26) <sup>[3]</sup>	1,775(6)
(Si,Al)(3)-N(7) <sup>[2]</sup>	1,750(6)	(Si,Al)(14)-N(31) <sup>[3]</sup>	1,806(6)
(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,819(8)	(Si,Al)(15)-N(22) <sup>[2]</sup>	1,728(6)
(Si,Al)(3)-N(25a) <sup>[3]</sup>	1,827(11)	(Si,Al)(15)-N(31) <sup>[3]</sup>	1,760(6)
(Si,Al)(4)-N(17) <sup>[2]</sup>	1,748(6)	(Si,Al)(15)-N(32) <sup>[3]</sup>	1,763(6)
(Si,Al)(4)-N(30) <sup>[2]</sup>	1,771(7)	(Si,Al)(15)-N(34) <sup>[3]</sup>	1,788(6)
(Si,Al)(4)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,804(7)	(Si,Al)(16)-N(34) <sup>[3]</sup>	1,724(6)
(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,814(7)	(Si,Al)(16)-N(35) <sup>[3]</sup>	1,745(6)
(Si,Al)(5)-N(18a) <sup>[2]</sup>	1,659(8)	(Si,Al)(16)-N(33) <sup>[3]</sup>	1,749(6)
(Si,Al)(5)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,783(7)	(Si,Al)(16)-N(16) <sup>[3]</sup>	1,753(6)
(Si,Al)(5)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,783(7)	(Si,Al)(17)-N(4) <sup>[2]</sup>	1,710(6)
(Si,Al)(5)-N(18b) <sup>[3]</sup>	1,796(15)	(Si,Al)(17)-N(28) <sup>[3]</sup>	1,749(6)
(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,846(8)	(Si,Al)(17)-N(36) <sup>[3]</sup>	1,755(6)
(Si,Al)(6)-N(18a) <sup>[2]</sup>	1,697(10)	(Si,Al)(17)-N(32) <sup>[3]</sup>	1,787(6)
(Si,Al)(6)-N(8) <sup>[2]</sup>	1,713(6)	(Si,Al)(18)-N(25b) <sup>[2]</sup>	1,705(15)
(Si,Al)(6)-N(18b) <sup>[3]</sup>	1,724(16)	(Si,Al)(18)-N(19) <sup>[3]</sup>	1,758(7)
(Si,Al)(6)-N(15) <sup>[2]</sup>	1,727(7)	(Si,Al)(18)-N(36) <sup>[3]</sup>	1,774(6)
(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,793(7)	(Si,Al)(18)-N(16) <sup>[3]</sup>	1,783(7)
(Si,Al)(7)-N(13) <sup>[2]</sup>	1,696(6)	(Si,Al)(18)-N(25a) <sup>[3]</sup>	1,830(9)
(Si,Al)(7)-N(22) <sup>[2]</sup>	1,739(7)	(Si,Al)(19)-N(29) <sup>[3]</sup>	1,752(6)
(Si,Al)(7)-N(35) <sup>[3]</sup>	1,770(8)	(Si,Al)(19)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,761(6)
(Si,Al)(7)-N(10) <sup>[3]</sup>	1,846(7)	(Si,Al)(19)-N(36) <sup>[3]</sup>	1,779(6)
(Si,Al)(8a)-N(27) <sup>[2]</sup>	1,633(7)	(Si,Al)(19)-N(33) <sup>[3]</sup>	1,797(6)
(Si,Al)(8a)-N(35) <sup>[3]</sup>	1,757(9)	(Si,Al)(20)-N(8) <sup>[2]</sup>	1,697(5)
(Si,Al)(8a)-N(25a) <sup>[3]</sup>	1,813(11)	(Si,Al)(20)-N(23) <sup>[3]</sup>	1,741(6)
(Si,Al)(8a)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,830(7)	(Si,Al)(20)-N(26) <sup>[3]</sup>	1,745(6)
(Si,Al)(8b)-N(11) <sup>[3]</sup>	1,706(8)	(Si,Al)(20)-N(29) <sup>[3]</sup>	1,766(6)
(Si,Al)(8b)-N(27) <sup>[2]</sup>	1,707(7)	(Si,Al)(21)-N(32) <sup>[3]</sup>	1,766(6)
(Si,Al)(8b)-N(35) <sup>[3]</sup>	1,827(9)	(Si,Al)(21)-N(29) <sup>[3]</sup>	1,768(6)
(Si,Al)(8b)-N(18b) <sup>[3]</sup>	1,852(18)	(Si,Al)(21)-N(20) <sup>[3]</sup>	1,774(6)
(Si,Al)(9)-N(27) <sup>[2]</sup>	1,698(8)	(Si,Al)(21)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,778(7)
(Si,Al)(9)-N(13) <sup>[2]</sup>	1,716(8)	(Si,Al)(22)-N(23) <sup>[3]</sup>	1,767(6)
(Si,Al)(9)-N(4) <sup>[2]</sup>	1,738(6)	(Si,Al)(22)-N(19) <sup>[3]</sup>	1,793(6)
(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup>	1,790(7)	(Si,Al)(22)-N(9) <sup>[3]</sup>	1,796(7)
(Si,Al)(10)-N(15) <sup>[2]</sup>	1,689(6)	(Si,Al)(22)-N(20) <sup>[3]</sup>	1,808(6)
(Si,Al)(10)-N(6) <sup>[2]</sup>	1,721(7)	(Si,Al)(23)-N(21) <sup>[3]</sup>	1,781(6)
(Si,Al)(10)-N(14) <sup>[3]</sup>	1,775(7)	(Si,Al)(23)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,805(6)
(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,886(7)	(Si,Al)(23)-N(26) <sup>[3]</sup>	1,806(6)
(Si,Al)(11)-N(12) <sup>[3]</sup>	1,740(6)	(Si,Al)(23)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,837(6)
(Si,Al)(11)-N(19) <sup>[3]</sup>	1,747(6)	(Si,Al)(24)-N(1) <sup>[3]</sup>	1,739(6)
(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup>	1,762(6)	(Si,Al)(24)-N(21) <sup>[3]</sup>	1,744(6)
(Si,Al)(11)-N(28) <sup>[3]</sup>	1,768(6)	(Si,Al)(24)-N(16) <sup>[3]</sup>	1,747(6)
(Si,Al)(12)-N(28) <sup>[3]</sup>	1,756(7)	(Si,Al)(24)-N(23) <sup>[3]</sup>	1,768(6)

**Table 17-3. Ausgewählte Winkel (Si,Al)-N (in °) in Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub>; Standardabweichungen in Klammern.**

N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(24) <sup>[2]</sup>	113,6(3)	N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(36) <sup>[3]</sup>	108,2(3)
N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(9) <sup>[3]</sup>	110,2(3)	N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(33) <sup>[3]</sup>	108,7(3)
N(24) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(9) <sup>[3]</sup>	116,5(3)	N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(33) <sup>[3]</sup>	109,6(3)
N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup>	116,2(3)	N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(33) <sup>[3]</sup>	105,7(3)
N(24) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup>	90,9(3)	N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(20)-N(23) <sup>[3]</sup>	110,8(3)
N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup>	108,3(3)	N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(20)-N(26) <sup>[3]</sup>	112,6(3)
N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(24) <sup>[2]</sup>	111,1(3)	N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(20)-N(26) <sup>[3]</sup>	109,2(3)
N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	109,1(3)	N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(20)-N(29) <sup>[3]</sup>	110,1(3)
N(24) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	114,0(3)	N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(20)-N(29) <sup>[3]</sup>	109,6(3)
N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	118,1(3)	N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(20)-N(29) <sup>[3]</sup>	104,3(3)
N(24) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	92,2(3)	N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(29) <sup>[3]</sup>	109,4(3)
N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup>	111,6(3)	N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(20) <sup>[3]</sup>	110,2(3)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(30) <sup>[2]</sup>	124,4(6)	N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(20) <sup>[3]</sup>	106,7(3)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(7) <sup>[2]</sup>	108,7(6)	N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(3) <sup>[3]</sup>	112,4(3)
N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(7) <sup>[2]</sup>	112,4(3)	N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(3) <sup>[3]</sup>	112,8(3)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	101,8(6)	N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)-N(3) <sup>[3]</sup>	105,0(3)
N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	90,0(3)	N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(19) <sup>[3]</sup>	108,1(3)
N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup>	118,4(3)	N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(9) <sup>[3]</sup>	110,9(3)
N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(25a) <sup>[3]</sup>	114,7(4)	N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(9) <sup>[3]</sup>	115,5(3)
N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(25a) <sup>[3]</sup>	109,3(4)	N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(20) <sup>[3]</sup>	109,7(3)
N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(25a) <sup>[3]</sup>	111,1(4)	N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(20) <sup>[3]</sup>	105,0(3)
N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(30) <sup>[2]</sup>	112,5(3)	N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)-N(20) <sup>[3]</sup>	107,3(3)
N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(10) <sup>[3]</sup>	110,5(3)	N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(12) <sup>[3]</sup>	107,0(3)
N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(10) <sup>[3]</sup>	114,9(3)	N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(26) <sup>[3]</sup>	110,8(3)
N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	117,6(3)	N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(26) <sup>[3]</sup>	105,6(3)
N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	89,5(3)	N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(5) <sup>[3]</sup>	115,1(3)
N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup>	110,4(3)	N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(5) <sup>[3]</sup>	110,5(3)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(14) <sup>[3]</sup>	108,5(4)	N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)-N(5) <sup>[3]</sup>	107,3(3)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(3) <sup>[3]</sup>	121,6(4)	N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(21) <sup>[3]</sup>	113,4(3)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(3) <sup>[3]</sup>	109,4(3)	N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(16) <sup>[3]</sup>	110,1(3)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(18b) <sup>[3]</sup>	113,0(6)	N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(16) <sup>[3]</sup>	108,1(3)
N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(18b) <sup>[3]</sup>	106,6(6)	N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(23) <sup>[3]</sup>	112,8(3)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup>	105,6(4)	N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(23) <sup>[3]</sup>	104,7(3)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup>	104,2(3)	N(16) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)-N(23) <sup>[3]</sup>	107,5(3)
N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup>	106,1(3)	(Si,Al)(2)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)	121,7(4)
N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup>	117,2(6)	(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)	125,3(4)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(8) <sup>[2]</sup>	107,4(4)	(Si,Al)(1)-N(1) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)	85,1(3)
N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(18b) <sup>[3]</sup>	117,4(6)	(Si,Al)(4)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	124,5(4)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(15) <sup>[2]</sup>	115,7(4)	(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	123,9(4)
N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(15) <sup>[2]</sup>	110,7(3)	(Si,Al)(3)-N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	87,9(3)
N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6)-N(15) <sup>[2]</sup>	119,2(5)	(Si,Al)(5)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	114,4(4)
N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup>	107,7(4)	(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	121,0(4)
N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup>	109,9(3)	(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)	120,8(4)
N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup>	91,5(6)	(Si,Al)(17)-N(4) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)	128,2(4)
N(15) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup>	105,3(3)	(Si,Al)(23)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)	120,3(4)
N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(22) <sup>[2]</sup>	117,1(4)	(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)	128,8(4)
N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(35) <sup>[3]</sup>	109,6(4)	(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)	109,3(3)
N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(35) <sup>[3]</sup>	107,5(3)	(Si,Al)(10)-N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(14)	115,4(4)
N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(10) <sup>[3]</sup>	108,7(3)	(Si,Al)(2)-N(7) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)	117,2(4)
N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)-N(10) <sup>[3]</sup>	108,9(3)	(Si,Al)(20)-N(8) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)	127,3(4)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)-N(10) <sup>[3]</sup>	104,3(3)	(Si,Al)(22)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	121,5(4)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(35) <sup>[3]</sup>	107,9(4)	(Si,Al)(22)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)	110,3(4)

N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(25a) <sup>[3]</sup>	106,3(4)	(Si,Al)(5)-N(9) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	126,7(4)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(25a) <sup>[3]</sup>	112,5(4)	(Si,Al)(4)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	120,6(4)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(11) <sup>[3]</sup>	121,7(4)	(Si,Al)(7)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(4)	126,7(4)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(11) <sup>[3]</sup>	103,0(3)	(Si,Al)(12)-N(10) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)	110,8(3)
N(25a) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)-N(11) <sup>[3]</sup>	105,6(4)	(Si,Al)(19)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	131,4(4)
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(27) <sup>[2]</sup>	124,8(5)	(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	89,0(3)
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(35) <sup>[3]</sup>	105,2(4)	(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)	122,5(4)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(35) <sup>[3]</sup>	101,7(4)	(Si,Al)(19)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)	114,4(4)
N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(18b) <sup>[3]</sup>	90,1(6)	(Si,Al)(6)-N(11) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)	119,8(4)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(18b) <sup>[3]</sup>	108,8(5)	(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	122,2(3)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)-N(18b) <sup>[3]</sup>	128,7(6)	(Si,Al)(23)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	125,3(3)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(13) <sup>[2]</sup>	115,0(3)	(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)	111,2(3)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(4) <sup>[2]</sup>	109,2(3)	(Si,Al)(7)-N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)	125,6(4)
N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(4) <sup>[2]</sup>	108,6(3)	(Si,Al)(13)-N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(10)	115,5(3)
N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup>	107,2(4)	(Si,Al)(13)-N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)	113,1(3)
N(13) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup>	106,7(4)	(Si,Al)(10)-N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(5)	127,6(3)
N(4) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)-N(3) <sup>[3]</sup>	110,0(3)	(Si,Al)(10)-N(15) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)	125,7(4)
N(15) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(10)-N(6) <sup>[2]</sup>	116,2(4)	(Si,Al)(24)-N(16) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)	120,7(4)
N(15) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(10)-N(14) <sup>[3]</sup>	110,4(3)	(Si,Al)(24)-N(16) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	124,4(4)
N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(10)-N(14) <sup>[3]</sup>	109,3(3)	(Si,Al)(18)-N(16) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)	114,7(3)
N(15) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup>	110,8(3)	(Si,Al)(1)-N(17) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)	117,3(4)
N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup>	107,3(3)	(Si,Al)(5)-N(18a) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(6)	128,0(6)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(10)-N(5) <sup>[3]</sup>	101,9(3)	(Si,Al)(5)-N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(6)	118,0(9)
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(19) <sup>[3]</sup>	110,0(3)	(Si,Al)(5)-N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	120,9(8)
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup>	110,2(3)	(Si,Al)(6)-N(18b) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	86,5(7)
N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(2) <sup>[3]</sup>	112,9(3)	(Si,Al)(11)-N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	107,7(3)
N(12) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(28) <sup>[3]</sup>	107,5(3)	(Si,Al)(11)-N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)	123,8(3)
N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(28) <sup>[3]</sup>	103,8(3)	(Si,Al)(22)-N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	124,0(4)
N(2) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)-N(28) <sup>[3]</sup>	112,0(3)	(Si,Al)(13)-N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	110,4(3)
N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(34) <sup>[3]</sup>	110,5(3)	(Si,Al)(13)-N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)	111,9(3)
N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(21) <sup>[3]</sup>	108,7(3)	(Si,Al)(22)-N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	111,6(3)
N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(21) <sup>[3]</sup>	107,4(3)	(Si,Al)(24)-N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)	106,8(3)
N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(10) <sup>[3]</sup>	109,6(3)	(Si,Al)(24)-N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	124,3(3)
N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(10) <sup>[3]</sup>	106,3(3)	(Si,Al)(23)-N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	124,2(3)
N(21) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)-N(10) <sup>[3]</sup>	114,3(3)	(Si,Al)(15)-N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(7)	111,7(4)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(20) <sup>[3]</sup>	108,0(3)	(Si,Al)(20)-N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)	123,1(3)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(31) <sup>[3]</sup>	114,9(3)	(Si,Al)(20)-N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(24)	127,3(4)
N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(31) <sup>[3]</sup>	110,2(3)	(Si,Al)(24)-N(23) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(22)	107,9(3)
N(14) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup>	103,7(3)	(Si,Al)(1)-N(24) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)	90,8(3)
N(20) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup>	110,3(3)	(Si,Al)(8a)-N(25a) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	130,2(5)
N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(13)-N(12) <sup>[3]</sup>	109,5(3)	(Si,Al)(8a)-N(25a) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	110,5(5)
N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(14)-N(33) <sup>[3]</sup>	112,8(3)	(Si,Al)(18)-N(25a) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	118,2(6)
N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(14)-N(26) <sup>[3]</sup>	111,9(3)	(Si,Al)(3)-N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(18)	139,1(11)
N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(26) <sup>[3]</sup>	109,0(3)	(Si,Al)(20)-N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)	117,4(3)
N(6) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(14)-N(31) <sup>[3]</sup>	108,8(3)	(Si,Al)(14)-N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(23)	111,9(3)
N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(31) <sup>[3]</sup>	109,1(3)	(Si,Al)(20)-N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)	127,8(3)
N(26) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)-N(31) <sup>[3]</sup>	105,0(3)	(Si,Al)(8a)-N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)	130,1(5)
N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(15)-N(31) <sup>[3]</sup>	113,2(3)	(Si,Al)(8b)-N(27) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(9)	105,4(5)
N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(15)-N(32) <sup>[3]</sup>	112,6(3)	(Si,Al)(17)-N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	121,6(3)
N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)-N(32) <sup>[3]</sup>	110,1(3)	(Si,Al)(17)-N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(11)	127,1(4)
N(22) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(15)-N(34) <sup>[3]</sup>	109,7(3)	(Si,Al)(11)-N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	109,2(3)
N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)-N(34) <sup>[3]</sup>	105,9(3)	(Si,Al)(19)-N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(20)	109,2(3)
N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)-N(34) <sup>[3]</sup>	104,7(3)	(Si,Al)(19)-N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	120,3(3)



---

N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(35) <sup>[3]</sup>	105,5(3)	(Si,Al)(21)-N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(20)	126,7(3)
N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(33) <sup>[3]</sup>	110,3(3)	(Si,Al)(3)-N(30) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(4)	91,5(3)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(33) <sup>[3]</sup>	114,0(3)	(Si,Al)(13)-N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)	123,3(4)
N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(16) <sup>[3]</sup>	113,8(3)	(Si,Al)(13)-N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(14)	109,0(3)
N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(16) <sup>[3]</sup>	106,1(3)	(Si,Al)(14)-N(31) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)	125,1(3)
N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)-N(16) <sup>[3]</sup>	107,3(3)	(Si,Al)(15)-N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(21)	121,0(3)
N(4) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(17)-N(28) <sup>[3]</sup>	112,5(3)	(Si,Al)(15)-N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(17)	126,7(3)
N(4) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(17)-N(36) <sup>[3]</sup>	109,9(3)	(Si,Al)(21)-N(32) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(17)	108,0(3)
N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(17)-N(36) <sup>[3]</sup>	107,5(3)	(Si,Al)(14)-N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)	123,1(4)
N(4) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(17)-N(32) <sup>[3]</sup>	112,3(3)	(Si,Al)(14)-N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)	120,8(3)
N(28) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(17)-N(32) <sup>[3]</sup>	109,9(3)	(Si,Al)(19)-N(33) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(16)	109,2(3)
N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(17)-N(32) <sup>[3]</sup>	104,2(3)	(Si,Al)(16)-N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	110,6(3)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(18)-N(19) <sup>[3]</sup>	105,5(6)	(Si,Al)(16)-N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(15)	110,5(3)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(18)-N(36) <sup>[3]</sup>	114,5(6)	(Si,Al)(15)-N(34) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(12)	111,7(3)
N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(36) <sup>[3]</sup>	109,0(3)	(Si,Al)(16)-N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)	113,6(4)
N(25b) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(18)-N(16) <sup>[3]</sup>	112,4(6)	(Si,Al)(16)-N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(7)	115,6(4)
N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(16) <sup>[3]</sup>	108,6(3)	(Si,Al)(16)-N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	125,4(4)
N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(16) <sup>[3]</sup>	106,7(3)	(Si,Al)(7)-N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8a)	130,8(4)
N(19) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(25a) <sup>[3]</sup>	118,3(4)	(Si,Al)(7)-N(35) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(8b)	108,4(4)
N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(25a) <sup>[3]</sup>	105,8(4)	(Si,Al)(17)-N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	120,1(3)
N(16) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)-N(25a) <sup>[3]</sup>	107,8(4)	(Si,Al)(17)-N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)	124,5(3)
N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(11) <sup>[3]</sup>	112,7(3)	(Si,Al)(19)-N(36) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(18)	114,3(3)
N(29) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(19)-N(36) <sup>[3]</sup>	111,7(3)		

---

## 17.3.3 Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen

**Tabelle 17-15. Zusammenfassung der Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für ein idealisiertes Strukturmodell ohne Splitlagen. In Modell 1 sind die Tetraederzentren der kantenverknüpften Tetraeder ausschließlich mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzt. In Modell 2 sind alle Tetraederzentren des Silicatgerüsts gleichmäßig mischbesetzt.**

	Modell 1	Modell 2
Ba(1)	1814	1797
Ba(2)	1944	1932
Ba(3)	1777	1654
Ba(4)	2004	1869
Ba(5)	1942	1892
Ba(6)	1721	1659
Ba(7)	1712	1655
Ba(8)	1862	1803
(Si,Al)(1)	6758	8600
(Si,Al)(2)	8648	8606
(Si,Al)(3)	9205	9051
(Si,Al)(4)	7032	8938
(Si,Al)(5)	8603	8674
(Si,Al)(6)	8511	8107
(Si,Al)(7)	8663	8240
(Si,Al)(8)	9815	9371
(Si,Al)(9)	10307	10003
(Si,Al)(10)	9174	8491
(Si,Al)(11)	9350	8657
(Si,Al)(12)	9682	9328
(Si,Al)(13)	8843	8413
(Si,Al)(14)	8611	8576
(Si,Al)(15)	7548	9610
(Si,Al)(16)	10391	10092
(Si,Al)(17)	8938	8922
(Si,Al)(18)	8689	8684
(Si,Al)(19)	9749	9301
(Si,Al)(20)	6797	8647
(Si,Al)(21)	9553	9214
(Si,Al)(22)	9267	9106
(Si,Al)(23)	8961	8531
(Si,Al)(24)	8552	8621
N(1) <sup>[3]</sup>	4941	6001
N(2) <sup>[3]</sup>	4497	5535
N(3) <sup>[3]</sup>	6123	5602
N(4) <sup>[2]</sup>	5254	4957
N(5) <sup>[3]</sup>	5278	5650
N(6) <sup>[2]</sup>	5481	5145
N(7) <sup>[2]</sup>	3571	4878
N(8) <sup>[2]</sup>	5256	4951
N(9) <sup>[3]</sup>	5524	5841
N(10) <sup>[3]</sup>	5404	5746
N(11) <sup>[3]</sup>	5990	5472
N(12) <sup>[3]</sup>	6434	6105
N(13) <sup>[2]</sup>	5033	4849

N(14) <sup>[3]</sup>	6330	5858
N(15) <sup>[2]</sup>	5022	4815
N(16) <sup>[3]</sup>	6534	6198
N(17) <sup>[2]</sup>	3815	5123
N(18) <sup>[2]</sup>	4995	4719
N(19) <sup>[3]</sup>	6340	6121
N(20) <sup>[3]</sup>	6690	6182
N(21) <sup>[3]</sup>	6361	6153
N(22) <sup>[2]</sup>	5237	4920
N(23) <sup>[3]</sup>	6415	6135
N(24) <sup>[2]</sup>	3689	4993
N(25) <sup>[3]</sup>	5159	5521
N(26) <sup>[3]</sup>	6446	5967
N(27) <sup>[2]</sup>	5185	4932
N(28) <sup>[3]</sup>	6340	6067
N(29) <sup>[3]</sup>	6614	5999
N(30) <sup>[2]</sup>	4017	5393
N(31) <sup>[3]</sup>	6581	5970
N(32) <sup>[3]</sup>	6520	5916
N(33) <sup>[3]</sup>	6582	5982
N(34) <sup>[3]</sup>	6648	6154
N(35) <sup>[3]</sup>	6367	5882
N(36) <sup>[3]</sup>	6446	5968
Gesamt-MAPLE-Wert	107384	107437
$\Delta$	0,7 %	0,7 %
Gesamt-MAPLE (Ba <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> + AlN): 108194 kJ·mol <sup>-1</sup>		
Typische partielle MAPLE-Werte in kJ·mol <sup>-1</sup> : Ba <sup>2+</sup> 1500 - 2000; Al <sup>3+</sup> 5500 - 6000; Si <sup>4+</sup> 9000 - 10200; N <sup>[2]3-</sup> 4600 - 6000; N <sup>[3]3-</sup> 5200 – 6300. <sup>[216,302]</sup>		

17.4 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

## 17.4.1 Röntgenbeugungsexperimente

**Tabelle 17-16. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in der Raumgruppe *Cmcm*; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>	<i>s.o.f.</i>
Ba	4 <i>c</i>	0	0,2494(4)	1/4	0,0176(4)	1
Si	8 <i>g</i>	0,7957(2)	0,3372(7)	3/4	0,045(1)	1
O	8 <i>g</i>	0,9045(3)	0,235(2)	3/4	0,012(1)	1
N	16 <i>h</i>	0,7192(4)	0,1285(7)	0,8969(4)	0,012(1)	1/2

**Tabelle 17-17. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in der Raumgruppe *Pbcn*; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>	<i>s.o.f.</i>
Ba	4 <i>c</i>	0	0,2497(4)	1/4	0,0171(4)	1
Si	8 <i>d</i>	0,7979(2)	0,3360(6)	0,709(1)	0,033(1)	1
O	8 <i>d</i>	0,9057(2)	0,231(2)	0,740(2)	0,003(1)	1
N	8 <i>d</i>	0,7244(4)	0,1224(8)	0,860(1)	0,003(1)	1

**Tabelle 17-18. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in der Raumgruppe *Cmc2<sub>1</sub>*; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>	<i>s.o.f.</i>
Ba	4 <i>a</i>	0	0,2493(4)	0,279(2)	0,0177(4)	1
Si	8 <i>b</i>	0,7976(2)	0,3319(7)	0,741(1)	0,041(2)	1
O	8 <i>b</i>	0,9054(3)	0,234(2)	0,795(3)	0,008(2)	1
N	8 <i>b</i>	0,7228(4)	0,1202(9)	0,892(1)	0,009(2)	1

## 17.4.2 Neutronenbeugungsexperimente

**Tabelle 17-19. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  in der Raumgruppe  $Pbcn$ ; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	Wyckoff- Position	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	$s.o.f.$
Ba	$4c$	0	0,268(2)	1/4	0,0103(3)	1
Si	$8d$	0,7955(3)	0,3223(8)	0,657(1)	0,0103(3)	1
O	$8d$	0,9044(3)	0,251(2)	0,739(1)	0,0103(3)	1
N	$8d$	0,7245(3)	0,1058(8)	0,8152(10)	0,0103(3)	1

**Tabelle 17-20. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  in der Raumgruppe  $Cmcm$ ; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	Wyckoff- Position	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	$s.o.f.$
Ba	$4c$	0	0,280(4)	1/4	0,0212(8)	1
Si	$8g$	0,7930(4)	0,318(1)	3/4	0,0212(8)	1
O	$8g$	0,9054(5)	0,247(3)	3/4	0,0212(8)	1
N	$16h$	0,7201(6)	0,106(2)	0,9060(9)	0,0212(8)	1/2

## 17.5 $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$ ( $x \approx 1,7$ ; $y \approx 6$ )

### 17.5.1 Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren

**Tabelle 17-21. Verfeinerte Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$	<i>s.o.f.</i>
(La,Sr)(1)	0,370410(19)	0,370410(19)	0,05247(3)	0,01500(10)	0,94166 / 0,05834
Sr(2)	-0,0276(4)	-0,0276(4)	0,0276(4)	0,097(4)	1/4
(Si,Al)(1)	0,15002(7)	0,15002(7)	0,30939(11)	0,0068(3)	0,80 / 0,20
(Si,Al)(2)	0,29891(17)	0	0	0,0057(4)	0,80 / 0,20
(Si,Al)(3)	0,20542(8)	0,20542(8)	0,95424(12)	0,0084(3)	0,80 / 0,20
(N,O)(1)	0,2131(3)	0,2131(3)	0,3962(4)	0,0152(10)	0,80416 / 0,19584
O(2)	1/4	1/2	0	0,0230(15)	1
(N,O)(3)	0,0710(2)	0,0710(2)	0,3749(4)	0,0138(9)	0,80416 / 0,19584
N(4)	0,2315(3)	0,2315(3)	0,0825(3)	0,0103(9)	1
N(5)	0,9223(3)	0,0777(3)	0,2290(5)	0,0148(11)	1

**Tabelle 17-22: Anisotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
(La,Sr)(1)	0,01704(13)	0,01704(13)	0,01091(15)	0,00008(7)	0,00008(7)	-0,00727(14)
Sr(2)	0,097(4)	0,097(4)	0,097(4)	0,018(3)	0,018(3)	-0,018(3)
(Si,Al)(1)	0,0072(4)	0,0072(4)	0,0058(6)	0,0001(3)	0,0001(3)	-0,0010(5)
(Si,Al)(2)	0,0054(9)	0,0058(6)	0,0058(6)	0,0006(7)	0	0
(Si,Al)(3)	0,0089(4)	0,0089(4)	0,0075(6)	-0,0010(4)	-0,0010(4)	-0,0002(5)
(N,O)(1)	0,0189(15)	0,0189(15)	0,008(2)	-0,0007(12)	-0,0007(12)	-0,0074(18)
O(2)	0,028(4)	0,021(2)	0,021(2)	0	0	0
(N,O)(3)	0,0147(13)	0,0147(13)	0,012(2)	-0,0029(13)	-0,0029(13)	-0,0020(15)
N(4)	0,0107(13)	0,0107(13)	0,009(2)	0,0032(12)	0,0032(12)	0,0035(17)
N(5)	0,0087(13)	0,0087(13)	0,027(3)	0,0068(13)	-0,0068(13)	0,0014(16)

### 17.5.2 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

**Tabelle 17-23. Ausgewählte Abstände (La,Sr)-(N,O) und Sr-(N,O) (in Å) in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(La,Sr)(1)-O(2) <sup>[0]</sup>	2,4768(3)	2x	(La,Sr)(1)-N(5) <sup>[3]</sup>	3,094(7)
(La,Sr)(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	2,629(5)		Sr(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	3,125(7) 6x
(La,Sr)(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	2,631(5)		Sr(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	3,573(8) 3x
(La,Sr)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	2,668(5)		Sr(2)-N(4) <sup>[3]</sup>	3,940(7) 3x
(La,Sr)(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	2,970(3)	2x	Sr(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	3,983(8) 3x
(La,Sr)(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	3,0378(7)	2x		

**Tabelle 17-24. Ausgewählte Bindungsabstände (Si,Al)-(N,O) (in Å) in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(Si,Al)(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	1,671(5)		(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,748(5)	2x
(Si,Al)(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	1,739(5)		(Si,Al)(3)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	1,732(5)	
(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,764(3)	2x	(Si,Al)(3)-N(4) <sup>[3]</sup>	1,792(5)	
(Si,Al)(2)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	1,690(5)	2x	(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	1,795(3)	2x

**Tabelle 17-25. Ausgewählte Bindungswinkel (Si,Al)-(N,O) (in °) in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ); Standardabweichungen in Klammern.**

(N,O)(1) <sup>[1]</sup> -(Si,Al)(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	105,4(2)		N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	112,42(15)	2x
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	110,10(19)	2x	N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	106,3(4)	
(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	111,38(17)	2x	(Si,Al)(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)	162,5(3)	
N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup>	106,6(3)		(Si,Al)(2)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(1)	112,5(3)	
(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	105,8(4)		(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(1)	118,1(3)	
(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	108,89(13)	4x	(Si,Al)(1)-N(4) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	119,24(16)	2x
N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup>	115,1(4)		(Si,Al)(2)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	121,47(15)	2x
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(4) <sup>[3]</sup>	100,7(2)		(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup> -(Si,Al)(3)	115,1(3)	
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -(Si,Al)(3)-N(5) <sup>[3]</sup>	112,6(2)	2x			

### 17.5.3 Ergebnisse der MAPLE- Rechnungen

**Tabelle 17-26: Übersicht über die Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die Strukturmodelle mit unterschiedlicher Besetzung der Tetraederzentren des Silicatgerüsts und der Leichtatompositionen in  $\text{Sr}_x\text{La}_{13-x}\text{Si}_{30-y}\text{Al}_y\text{O}_{3+x+y}\text{N}_{51-x-y}$  ( $x \approx 1,7$ ;  $y \approx 6$ ) gemäß Tabelle 11-3.**

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5	Modell 6
(La,Sr)(1)	4076	4052	4012	3987	4073	4048
Sr(2)	1390	1386	1429	1426	1301	1297
(Si,Al)(1)	9664	9721	9704	9761	9012	9066
(Si,Al)(2)	6600	6396	10037	9766	9248	8991
(Si,Al)(3)	9357	9492	7692	7810	8637	8766
(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	4465	4939	4222	4678	4245	4703
O(2) <sup>[0]</sup>	1707	1729	1746	1769	1697	1719
(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	4766	4334	5265	4800	5076	4623
N(4) <sup>[3]</sup>	6059	6008	5865	5814	5809	5757
N(5) <sup>[3]</sup>	5821	5820	5797	5796	6017	6016
Gesamt-MAPLE-Wert	581736	582529	582820	582395	581376	581289
$\Delta$	0,6 %	0,7 %	0,8 %	0,7 %	0,5 %	0,5 %

Vergleichswert ( $1,7 \text{ SrO} + 11,3 \text{ LaN} + 6 \text{ AlN} + 6,5 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 4,5 \text{ SiO}_2$ ):  $578275 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Typische partielle MAPLE-Werte in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : (La,Sr)<sup>2,94+</sup> 3383 – 4831, Sr<sup>2+</sup> 1500 – 2100; Si<sup>4+</sup> 9000 – 10200, Al<sup>3+</sup> 5500 – 6000, (Si,Al)<sup>3,5+</sup> 7250 – 8100; (Si,Al)<sup>3,8+</sup> 8300 – 9360, O<sup>[0]2-</sup> 1900 – 2100, N<sup>[2]3-</sup> 4600 – 6000, (N,O)<sup>[2]2,6-</sup> 3738 – 4786, (N,O)<sup>[2]2,8-</sup> 4169 – 5393, N<sup>[3]3-</sup> 5200 – 6300.<sup>[223,302]</sup>

17.6 Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]

## 17.6.1 Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren

**Tabelle 17-27. Verfeinerte Atomkoordinaten und (äquivalente) isotrope Auslenkungsparameter von Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> / <i>U</i> <sub>iso</sub>	<i>s.o.f.</i>
Ba(1)	0,56392(10)	0,07656(11)	1/2	0,0218(2)	1
Ba(2)	1/3	2/3	1/2	0,0245(4)	1
Gd(1)	0,03252(7)	0,32306(7)	0	0,0186(2)	1
Gd(2)	0,24526(7)	0,21828(7)	0	0,0139(2)	1
Gd(3)	0	0	1/2	0,0228(3)	1
Si(1)	0,1969(4)	0,3216(4)	1/2	0,0125(7)	1
Si(2)	0,3094(4)	0,1196(4)	1/2	0,0122(7)	1
Si(3)	0,3072(4)	0,5046(4)	0	0,0122(7)	1
Si(4)	0,5028(4)	0,2379(4)	0	0,0127(7)	1
B(1)	0	0	0	0,020(6)	1
(N,O)(1)	0,2758(10)	0,4031(9)	0,2392(18)	0,0174(17)	0,96 / 0,04
(N,O)(2)	0,4009(10)	0,1746(10)	0,2413(19)	0,0208(17)	0,96 / 0,04
(N,O)(3)	0,0412(15)	0,2896(15)	1/2	0,021(3)	0,96 / 0,04
(N,O)(4)	0,2010(13)	0,1747(13)	1/2	0,016(2)	0,96 / 0,04
N(5)	0,0183(15)	0,1293(15)	0	0,021(3)	1
(N,O)(6)	0,1895(16)	0,5491(16)	0	0,026(3)	0,96 / 0,04
(N,O)(7)	0,6014(11)	0,1749(13)	0	0,012(2)	0,96 / 0,04

**Tabelle 17-28. Anisotrope Auslenkungsparameter der Ba-, Gd-, Si- und B-Atome; Standardabweichungen in Klammern.**

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Ba(1)	0,0209(5)	0,0246(5)	0,0243(4)	0	0	0,0147(4)
Ba(2)	0,0292(6)	0,0292(6)	0,0153(7)	0	0	0,0146(3)
Gd(1)	0,0120(4)	0,0123(3)	0,0305(4)	0	0	0,0053(3)
Gd(2)	0,0139(3)	0,0136(3)	0,0151(3)	0	0	0,0077(3)
Gd(3)	0,0169(4)	0,0169(4)	0,0347(8)	0	0	0,0084(2)
Si(1)	0,0143(18)	0,0129(17)	0,0134(17)	0	0	0,0091(15)
Si(2)	0,0099(16)	0,0107(17)	0,0137(15)	0	0	0,0035(13)
Si(3)	0,0094(16)	0,0160(18)	0,0141(18)	0	0	0,0084(14)
Si(4)	0,0116(16)	0,0106(17)	0,0145(17)	0	0	0,0045(13)
B(1)	0,020(8)	0,020(8)	0,020(13)	0	0	0,010(4)



## 17.6.2 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

**Tabelle 17-29. Ausgewählte Abstände Ba-(N,O) und Gd-(N,O) (in Å) in Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]; Standardabweichungen in Klammern.**

Ba(1)-(N,O)(7)	2,901(5)	2x	Gd(1)-(N,O)(3)	2,749(3)	2x
Ba(1)-(N,O)(1)	3,033(10)	2x	Gd(1)-(N,O)(1)	2,899(10)	2x
Ba(1)-(N,O)(2)	3,082(11)	2x	Gd(2)-N(5)	2,392(15)	
Ba(1)-(N,O)(2)	3,094(13)	2x	Gd(2)-(N,O)(1)	2,445(9)	2x
Ba(1)-(N,O)(3)	3,334(13)		Gd(2)-N(5)	2,482(15)	
Ba(1)-(N,O)(4)	3,500(19)		Gd(2)-(N,O)(2)	2,552(10)	2x
Ba(2)-(N,O)(6)	3,148(9)	6x	Gd(2)-(N,O)(4)	2,761(3)	2x
Ba(2)-(N,O)(1)	3,225(13)	6x	Gd(3)-(N,O)(4)	2,285(14)	3x
Gd(1)-N(5)	2,259(16)		Gd(3)-N(5)	3,080(8)	6x
Gd(1)-(N,O)(6)	2,422(17)		Gd(3)-(N,O)(3)	3,227(16)	3x
Gd(1)-(N,O)(2)	2,531(11)	2x			

**Tabelle 17-30. Ausgewählte Abstände Si-(N,O) und B-N (in Å) in Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]; Standardabweichungen in Klammern.**

B(1)-N(5) <sup>[1]</sup>	1,464(16)	3x	Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	1,690(18)	
Si(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	1,714(10)	2x	Si(3)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	1,691(10)	2x
Si(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	1,720(17)		Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	1,753(18)	
Si(1)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	1,800(14)		Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	1,685(13)	
Si(2)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	1,698(16)		Si(4)-(N,O)(2) <sup>[2]</sup>	1,693(11)	2x
Si(2)-(N,O)(2) <sup>[2]</sup>	1,701(11)	2x	Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	1,704(14)	
Si(2)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	1,740(15)				

**Tabelle 17-31. Ausgewählte Winkel Si-(N,O) (in °) in Ba<sub>4</sub>Gd<sub>7</sub>[Si<sub>12</sub>N<sub>23</sub>O][BN<sub>3</sub>]; Standardabweichungen in Klammern.**

(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(1)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	106,5(4)	2x	(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	107,4(5)	2x
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	111,2(7)		(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(4)-(N,O)(2) <sup>[2]</sup>	101,1(8)	
(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -Si(1)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	110,1(7)		(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	108,1(5)	2x
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	111,1(4)	2x	(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	110,8(5)	2x
(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(2)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup>	105,8(5)	2x	(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup>	116,7(9)	
(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(2)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	108,5(4)	2x	Si(1)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(3)	155,1(7)	
(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(2)-(N,O)(2) <sup>[2]</sup>	111,0(8)		Si(2)-(N,O)(2) <sup>[2]</sup> -Si(4)	175,0(8)	
(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -Si(2)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup>	117,3(7)		Si(1)-(N,O)(3) <sup>[2]</sup> -Si(2)	153,3(11)	
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(3)-(N,O)(1) <sup>[2]</sup>	100,0(7)		Si(2)-(N,O)(4) <sup>[2]</sup> -Si(1)	140,7(9)	
(N,O)(1) <sup>[2]</sup> -Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	116,9(5)	2x	Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -Si(3)	132,6(11)	
(N,O)(6) <sup>[2]</sup> -Si(3)-(N,O)(6) <sup>[2]</sup>	107,4(11)		Si(4)-(N,O)(7) <sup>[2]</sup> -Si(4)	123,3(9)	

## 17.6.3 Ergebnisse der MAPLE- Rechnungen

**Tabelle 17-32. Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen für die Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta$ : Differenz zwischen Gesamt-MAPLE-Wert und dem Vergleichswert, der sich aus  $2 \text{ Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 + 0,5 \text{ SiO}_2 + 7 \text{ LnN} + \text{BN} + 0,5 \text{ Si}_3\text{N}_4$  zusammensetzt.**

	Ln = Pr	Ln = Nd	Ln = Sm	Ln = Gd
Ba(1)	1674	1672	1694	1717
Ba(2)	1421	1445	1410	1436
Ln(1)	4163	4167	4190	4194
Ln(2)	4171	4210	4257	4238
Ln(3)	3890	3916	3983	4053
Si(1)	10193	10227	10220	10049
Si(2)	10245	10166	10266	10261
Si(3)	10020	10071	9983	10209
Si(4)	10190	10145	10191	10401
B(1)	7079	7137	7100	6969
(N,O)(1)	5224	5211	5242	5317
(N,O)(2)	5274	5294	5294	5310
(N,O)(3)	5081	5093	5107	5168
(N,O)(4)	5165	5187	5229	5310
N(5)	5884	4943	4996	5093
(N,O)(6)	5312	5272	5311	5269
(N,O)(7)	5777	5177	5163	5069
Gesamt-MAPLE-Wert	304198	304523	305527	307149
Vergleichswert	301416	301796	302884	303739
$\Delta$	0,9 %	0,9 %	0,9 %	1,1 %

Typische partielle MAPLE-Werte in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $\text{Ba}^{2+}$  1500 – 2000;  $\text{Pr}^{3+}$  3800 – 4500;  $\text{Nd}^{3+}$  3800 – 4500;  $\text{Sm}^{3+}$  4240 – 4390 ( $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}$ );  $\text{Si}^{4+}$  9000 – 10200;  $\text{B}^{3+}$  5800 – 7000;  $\text{N}^{[1]3-}$  4300 – 5000;  $(\text{N},\text{O})^{[2]2,96-}$  4508 – 5871.<sup>[219,223,302]</sup>

## 17.7 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit wurden in Form von Publikationen oder Tagungsbeiträgen bereits veröffentlicht. Ein Teil der Ergebnisse wurde darüber hinaus patentiert. Im Folgenden sind die bislang erschienenen Arbeiten bzw. Beiträge zusammengefasst. Darüber hinaus sind auch die Publikationen aufgeführt, die zeitgleich erschienen, deren Inhalt aber nicht Thema der vorliegenden Arbeit war.

### 17.7.1 Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht

- (1) J. A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 537.  
“Structure elucidation of  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  – a host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor converted (pc) LEDs.”
- (2) J. A. Kechele, C. Hecht, O. Oeckler, J. Schmedt auf der Günne, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1288.  
“ $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$  – A New Host Lattice for  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Luminescent Materials Comprising a Nitridoalumosilicate Framework with Corner- and Edge-Sharing Tetrahedra.”
- (3) O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5311.  
“ $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x \approx 0$ ) – a Novel Green Phosphor for White Light pcLEDs with a Disordered Intergrowth Structure.”
- (4) J. A. Kechele, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3326.  
“ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)/2}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$  ( $x \approx 0.24$ ,  $y \approx 0.18$ ,  $z \approx 0.19$ ) – a Novel Sialon with a Highly Condensed Silicate Framework.”

### 17.7.2 Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht

- (1) A. Lieb, J. A. Kechele, R. Kraut, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 166.  
“The Sialons  $\text{MLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$  with  $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$  and  $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ , twelve variants with the  $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$  structure type.”

- (2) J. A. Kechele, C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, in press.

“ $\text{Ln}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$  (Ln = La, Ce, Pr) – Three Oxonitridosilicate Oxides with Crystal Structures Derived from the Anti-Perovskite Structure Type.”

### 17.7.3 Patentschrift

P. Schmidt, W. Mayr, J. Meyer, J. A. Kechele, W. Schnick, O. M. Oeckler, *PCT Int. Appl.* **2009**, WO 2009072043.

„Light emitting device comprising a green emitting sialon-based material.“

### 17.7.4 Tagungsbeiträge

- (1) J. A. Kechele, O. Oeckler, W. Schnick, *Ein Bariumoxonitridosilicat mit hochkondensierten Schichten – Strukturbestimmung aus Elektronen- und Röntgendaten*, 15. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Bremen, 05. – 09. März 2007.
- (2) O. Oeckler, J. A. Kechele, F. Stadler, T. Rosenthal, H. Koss, W. Schnick, *Crystal chemistry of disordered layer-like oxonitridosilicates*, 24<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, Marrakesch, 22. – 27. August 2007.  
(O. Oeckler, J. A. Kechele, F. Stadler, T. Rosenthal, H. Koss, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **2007**, A63, s268.)
- (3) O. Oeckler, J. A. Kechele, W. Schnick, *BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – the same as SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, but different*, 11<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Caen, 10. – 13. September 2007.
- (4) J. A. Kechele, O. Oeckler, W. Schnick, *Die Verwandtschaft von MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) und Sinoit*, Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, 16. – 19. September 2007.
- (5) J. A. Kechele, C. Hecht, O. Oeckler, W. Schnick, *Ba<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>N<sub>9</sub> – a novel silicate framework*, 16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Erlangen, 03. – 06. März 2008.

- (6) O. Oeckler, J. A. Kechele, C. Hecht, C. Braun, W. Schnick, *Structural chemistry of (oxo-)nitridosilicate host lattices for rare-earth doped phosphors*, 21<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, 23. – 31. August 2008.
- (7) J. A. Kechele, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick,  $(Ca,Sr)_{5,5+(x-y)/2}Si_{16-x}Al_xN_{25-y}O_y$  – *a Novel Framework Sialon*, 14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bayreuth, 24. – 26. September 2008.  
(J. A. Kechele, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *11*, 2051.)
- (8) J. A. Kechele, *Ein Strukturelement mit vielen Gesichtern – (Oxo)nitrido(alumo)-silicate mit hochkondensierten Schichten*, Festkörperchemie-Seminar Hirschegg, Hirschegg, 11. – 14. Juni 2009.

#### 17.7.5 CSD-Nummern

Die Daten der hier vorgestellten Kristallstrukturanalysen wurden in Form von cif-Files beim Fachinformationszentrum Karlsruhe hinterlegt und können unter den folgenden Nummern dort angefordert werden.

- (1)  $BaSi_2ON_2$  (*Cmcm*): CSD-419451
- (2)  $BaSi_2O_2N_2$  (*Pbcn*): CSD-419450
- (3)  $Sr_5Al_{5+x}Si_{21-x}N_{35-x}O_{2+x}:Eu^{2+}$ : CSD-420168
- (4)  $(Sr_{1-x}Ca_x)_{(11+16y-25z)}(Si_{1-y}Al_y)_{16}(N_{1-z}O_z)_{25}$ : CSD-420495
- (5)  $Ba_2AlSi_5N_9$ : CSD-419994



## 18 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.br-online.de/wissen/umwelt/klimawandel-DID1206608167923/klimawandel-treibhauseffekt-ursachen-ID1224758325721.xml> (10. Juli **2009**).
- [2] [http://w1.siemens.com/press/de/pressemitteilungen/2008/corporate\\_communication/axx20080660.htm](http://w1.siemens.com/press/de/pressemitteilungen/2008/corporate_communication/axx20080660.htm) (10. Juli **2009**).
- [3] N. Stern, *The Economics of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [4] [http://www.ikb.de/content/de/ueber\\_uns/downloadcenter/Themenauswahl/Analysen/Branchen/Rohstoffknappheit\\_und\\_Klimaveraenderung\\_August\\_2008.pdf](http://www.ikb.de/content/de/ueber_uns/downloadcenter/Themenauswahl/Analysen/Branchen/Rohstoffknappheit_und_Klimaveraenderung_August_2008.pdf) (10. Juli **2009**).
- [5] [http://bundesumweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/fd\\_beleuchtung\\_hg.pdf](http://bundesumweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/fd_beleuchtung_hg.pdf) (10. Juli **2009**).
- [6] <http://www.vde.com/de/fg/ETG/Arbeitsgebiete/Q5-Energieeffizienz/Documents/dialog2008-2.pdf> (10. Juli **2009**).
- [7] M. Seibald, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [8] [http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie\\_elektrotechnik/bericht-67165.html](http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie_elektrotechnik/bericht-67165.html) (08. August **2009**).
- [9] T. Jüstel, Vortrag bei der HWK Münster **2006**.
- [10] European Climate Change Programme, Report **Juni 2001**.
- [11] [http://medienservice.philips.de/apps/n\\_dir/e1231501.nsf/alle/676C11F88466A803C125751C00431EA5?opendocument](http://medienservice.philips.de/apps/n_dir/e1231501.nsf/alle/676C11F88466A803C125751C00431EA5?opendocument) (10. Juli **2009**).
- [12] <http://www.stern.de/computer-technik/technik/653119.html> (10. Juli **2009**).
- [13] M. Born, T. Jüstel, *Chemie in Unserer Zeit* **2006**, 40, 294.
- [14] [http://www.focus.de/wissen/wissenschaft/klima/leuchtdioden\\_aid\\_28490.html](http://www.focus.de/wissen/wissenschaft/klima/leuchtdioden_aid_28490.html) (10. Juli **2009**).
- [15] [http://www.swd-ag.de/geschaeftskunden/beleuchtung/beleuchtung\\_led-technik.php](http://www.swd-ag.de/geschaeftskunden/beleuchtung/beleuchtung_led-technik.php) (10. Juli **2009**).
- [16] Forsa, Abschlussbericht zur Evaluierung der Energieeffizienzkampagne der Initiative Energieeffizienz **Okt.-Dez. 2004**.
- [17] <http://www.spiegel.de/netzwelt/tech/0,1518,410241,00.html> (10. Juli **2009**).
- [18] F. Stadler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [19] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode. GaN based Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, **1997**.
- [20] R.-S. Liu, Y.-H. Liu, N. C. Bagkar, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 061119.
- [21] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687.
- [22] S. Aanegola, J. Petroski, E. Radkov, *SPIE* **2003**, 10, 16.
- [23] Y. Narukawa, *Opt. Photonics News* **2004**, 15, 24.
- [24] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. G. Craford, *J. Display Technol.* **2007**, 3, 160.

- [25] [http://www.bayern-photonics.de/inhalte/news/07\\_q3/osram\\_strassenbeleuchtung/](http://www.bayern-photonics.de/inhalte/news/07_q3/osram_strassenbeleuchtung/) (10. Juli **2009**).
- [26] [http://www.nichia.com/de/about\\_nichia/2006/2006\\_122001.html](http://www.nichia.com/de/about_nichia/2006/2006_122001.html) (18. Juli **2009**).
- [27] [http://www.nichia.co.jp/de/about\\_nichia/index.html](http://www.nichia.co.jp/de/about_nichia/index.html) (18. Juli **2009**).
- [28] E. Baumgartner, F. Schrank, *Ger. Offen.* **2009**, DE102007043355.
- [29] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Status Solidi A* **2002**, *192*, 246.
- [30] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, *Proc. SPIE* **2000**, 3938, 30.
- [31] X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, N. Kijima, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4592.
- [32] T. Jüstel, C. Feldmann, C. R. Ronda, *Phys. Blätter* **2000**, *56*, 55.
- [33] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [34] K. H. Butler, *Fluorescent Lamp Phosphors*, Pennsylvania State University Press, University Park, PA, **1980**.
- [35] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [36] T. Jüstel, J.-C. Krupa, D. U. Wiechert, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 179.
- [37] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology: Iupac Recommendations: Gold Book*, Blackwell Science, New York, **1997**.
- [38] G. Blasse, G. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [39] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 187.
- [40] Y. Q. Li, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 396.
- [41] M. Catti, G. Gazzoni, G. Ivaldi, G. Zanini, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 674.
- [42] R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 71.
- [43] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1751.
- [44] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [45] Y. Q. Li, C. M. Fang, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4687.
- [46] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [47] C. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1693.
- [48] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 177.
- [49] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 179.
- [50] <https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/Lichttechnik-Lumineszenzmechanismen.pdf> (10. Juli **2009**).
- [51] R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 588.



- [52] M. G. Craford, *Commercial Light Emitting Diode Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1996**.
- [53] Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys. Compd.* **2006**, *417*, 273.
- [54] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, H. T. Hintzen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3242.
- [55] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, *J. Electroceram.* **2008**, *21*, 370.
- [56] J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park, H. D. Park, S. Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1647.
- [57] J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. J. Lee, C. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 043511.
- [58] D. Jia, D. N. Hunter, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 113125.
- [59] Y. R. Do, K.-Y. Ko, S.-H. Na, Y.-D. Huh, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, H142.
- [60] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 211905.
- [61] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001.
- [62] J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*, 272.
- [63] J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 19.
- [64] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.-F. Xu, Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1229.
- [65] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.-M. Wang, M. Mitomo, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 967.
- [66] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6704.
- [67] H. T. Hintzen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, *Eur. Pat. Appl.* **2001**, EP-1104 799.
- [68] N. Hirosaki, K. Ueda, H. Yamamoto, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005052087.
- [69] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, H22.
- [70] K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 2712.
- [71] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Sakuma, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, *41*, 602.
- [72] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Sakuma, *Oyo Butsuri* **2005**, *74*, 1449.
- [73] Y. Q. Li, H. T. Hintzen, *Oyo Butsuri* **2007**, *76*, 258.
- [74] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, CRC Press, New York, **2007**.
- [75] O. Oeckler, F. Stadler, T. Rosenthal, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 205.
- [76] J. W. H. van Krevel, Dissertation, University of Technology Eindhoven, **2000**.
- [77] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F. F. Xu, M. Mitomo, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5578.
- [78] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161908.
- [79] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.

- 
- [80] M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2467.
- [81] P. Schmidt, A. Tuecks, J. Meyer, H. Bechtel, D. Wiechert, R. Mueller-Mach, G. Mueller, W. Schnick, *Proc. SPIE* **2007**, 6669, 66690P/1.
- [82] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, P. J. Schmidt, D. U. Wiechert, J. Meyer, *Proc. SPIE* **2005**, 5941, 59410Z/1.
- [83] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, H232.
- [84] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 334.
- [85] H.-L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yajima, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, J378.
- [86] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 515.
- [87] H. T. J. M. Hintzen, M. C. M. Van de Sanden, *PCT Int. Appl.* **2007**, WO 2007107452.
- [88] R. Withnall, J. Silver, G. R. Fern, T. G. Ireland, A. L. Lipman, B. Patel, *Journal of the Society for Information Display* **2008**, *16*, 359.
- [89] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 336.
- [90] R.-C. Xie, N. Hirosaki, Y.-S. Li, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2008**, JP 2008045080.
- [91] G. O. Mueller, R. B. Mueller-Mach, J. Meyer, P. J. Schmidt, D. U. Wiechert, *Eur. Pat. Appl.* **2006**, EP 1669429.
- [92] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L20.
- [93] R.-J. Xie, N. Hirosaki, N. Kimura, K. Sakuma, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 191101.
- [94] V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meijerink, C. Ronda, P. J. Schmidt, *J. Lumin.* **2006**, *121*, 441.
- [95] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 316.
- [96] C.-C. Yang, C.-M. Lin, Y.-J. Chen, Y.-T. Wu, S.-R. Chuang, R.-S. Liu, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123503.
- [97] D. Becker, T. Fiedler, W. Hempel, F. Jermann, *PCT Int. Appl.* **2007**, WO 2007096333.
- [98] B.-G. Yun, Y. Miyamoto, H. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, J320.
- [99] Y.-X. Gu, H.-Z. Wang, Y.-G. Li, R.-J. Xie, *Faguang Xuebao* **2008**, *29*, 689.
- [100] A. C. A. Delsing, H. T. Hintzen, Y.-Q. Li, *PCT Int. Appl.* **2004**, WO 2004030109 .
- [101] X. Song, H. He, R. Fu, D. Wang, X. Zhao, Z. Pan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 065409.
- [102] B.-G. Yun, K. Machida, H. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 619.
- [103] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4492.
- [104] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* **2004**, *385*, 1.
- [105] Y. Liu, R. Liu, *Journal of Rare Earths* **2007**, *25*, 392.
- [106] C. J. Duan, W. M. Otten, A. C. A. Delsing, H. T. Hintzen, *J. Alloys. Compd.* **2008**, *461*, 454.
- [107] R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, K. Sakuma, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2005**, *113*, 462.
- [108] H. Watanabe, H. Yamane, N. Kijima, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1848.

- [109] N. Kijima, Y. Shimomura, T. Kurushima, H. Watanabe, S. Shimooka, M. Mikami, K. Uheda, *Proceeding of First International Conference on White LEDs and Solid State Lighting* **2007**, 135.
- [110] H. Watanabe, N. Kijima, *J. Alloys Compd.* **2009**, 475, 434.
- [111] J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 344.
- [112] Y.-H. Won, H. S. Jang, K. W. Cho, Y. S. Song, D. Y. Jeon, H. K. Kwon, *Optics Letters* **2009**, 34, 1.
- [113] H. Watanabe, H. Wada, K. Seki, M. Itou, N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, F31.
- [114] K. Uheda, *Key Engineering Materials* **2009**, 403, 15.
- [115] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, *Appl. Phys. Express* **2009**, 2, 022401.
- [116] H. Imura, T. Seto, N. Kijima, *Seramikkusu* **2008**, 43, 939.
- [117] J. Li, T. Watanabe, N. Sakamoto, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2095.
- [118] J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3592.
- [119] S.-I. Sakata, T. Yamao, T. Yamada, *PCT Int. Appl.* **2006**, WO 2006080535.
- [120] A. Nagatomi, M. Gotoh, K. Sakane, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2006**, US 2006091790.
- [121] M. Goto, A. Nagatomi, K. Sakane, S. Yamashita, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2006**, JP 2006070109.
- [122] K. Sakane, A. Nagatomi, M. Gotoh, S. Yamashita, *PCT Int. Appl.* **2006**, WO 200611542.
- [123] A. Nagatomi, M. Gotoh, K. Sakane, S. Yamashita, *Eur. Pat. Appl.* **2005**, EP 1609839.
- [124] N. Hirosaki, K. Sakuma, K. Ueda, H. Yamamoto, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005078811.
- [125] C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, J. Schmedt auf der Gönne, V. Baumann, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1595.
- [126] P. J. Schmidt, W. Mayr, J. Meyer, W. Schnick, C. S. Hecht, F. Stadler, *PCT Int. Appl.* **2008**, WO2008096300.
- [127] M. Mikami, S. Shimooka, K. Uheda, H. Imura, N. Kijima, *Key Engineering Materials* **2009**, 403, 11.
- [128] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeka, M. Mitomo, *J. Solid Stat. Chem.* **2009**, 182, 301.
- [129] [http://www.instrumentsystems.com/fileadmin/editors/downloads/Products/LED\\_brochure.pdf](http://www.instrumentsystems.com/fileadmin/editors/downloads/Products/LED_brochure.pdf) (10. Juli **2009**).
- [130] <http://www.duesseldorf.de/verkehrsmanagement/aktuelles/led.shtml> (10. Juli **2009**).
- [131] <http://www.3sat.de/dynamic/sitegen/bin/sitegen.php?tab=2&source=/nano/cstuecke/131418/index.html> (10. Juli **2009**).
- [132] <http://www.baulinks.de/webplugin/2009/1frame.htm?0228.php4> (10. Juli **2009**).
- [133] [http://ec.europa.eu/enterprise/eco\\_design/finalreport2.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/eco_design/finalreport2.pdf) (10. Juli **2009**).
- [134] [http://www.swd-ag.de/download/beleuchtung\\_led.pdf](http://www.swd-ag.de/download/beleuchtung_led.pdf) (10. Juli **2009**).
- [135] [http://www.aachen.de/de/archiv/archiv\\_stadt\\_buerger/archiv\\_stadt\\_buerger\\_aktuelles/](http://www.aachen.de/de/archiv/archiv_stadt_buerger/archiv_stadt_buerger_aktuelles/)

led\_ampel.html?schrift=gross (10. Juli 2009).

[136] [http://www.stawag.de/presse/pressearchiv/LED\\_Ampeln.html](http://www.stawag.de/presse/pressearchiv/LED_Ampeln.html) (10. Juli 2009).

[137] <http://www.ksta.de/html/artikel/1214566342491.shtml> (10. Juli 2009).

[138] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1999.

[139] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.

[140] Y. Kudoh, M. Kanzaki, *Phys. Chem. Miner.* **1998**, 25, 429.

[141] R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, 384, 441.

[142] H. Horiuchi, M. Hirano, E. Ito, Y. Matsui, *Am. Mineral.* **1982**, 67, 788.

[143] B. B. Karki, W. Duan, C. R. S. Da Silva, R. M. Wentzcovitch, *Am. Mineral.* **2000**, 85, 317.

[144] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 276, 95.

[145] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.

[146] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2714.

[147] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1983.

[148] Z. A. Gál, P. M. Mallinson, H. J. Orchard, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3998.

[149] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, 240, 33.

[150] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249.

[151] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 289.

[152] C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 305.

[153] J. A. Kechele, C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, in press.

[154] H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2002**, 157, 393.

[155] J. Takahashi, H. Yamane, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, T. Kamiyama, M. Shimada, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1099.

[156] J. Takahashi, H. Yamane, M. Shimada, Y. Yamamoto, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Oikawa, S. Torii, T. Kamiyama, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 2072.

[157] A. Lieb, R. Kraut, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1496.

[158] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2226.

[159] F. Ottinger, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1597.

[160] S. Lupart, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München **2008**.

[161] C. Schmolke, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 389.

[162] S. Lupart, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, i43.

[163] M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11242.

[164] A. Lieb, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3323.

- [165] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357.
- [166] C. Schmolke, O. Oeckler, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, in press.
- [167] P.-L. Wang, P.-E. Werner, L. Gao, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2127.
- [168] C. M. Fang, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, R. Metselaar, H. T. Hintzen, G. de With, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1071.
- [169] A. W. J. M. Rae, D. P. Thompson, N. J. Pipkin, K. H. Jack, *Special Ceramics* **1975**, *6*, 347.
- [170] K. J. D. MacKenzie, G. J. Gainsford, M. J. Ryan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, *16*, 533.
- [171] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 429.
- [172] S. Pagano, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2678.
- [173] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 949.
- [174] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [175] H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- [176] F. Stadler, O. Oeckler, H. A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B. D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppe, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6984.
- [177] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2791.
- [178] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.
- [179] S. Esmaeilzadeh, U. Halenius, M. Valldor, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2713.
- [180] R. J. Bruls, H. T. Hintzen, R. Metselaar, C.-K. Loong, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1285.
- [181] F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 54.
- [182] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1535.
- [183] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Kristallogr. NCS* **1996**, *211*, 254.
- [184] M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5105.
- [185] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 371.
- [186] M. Woike, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 312.
- [187] C. M. Fang, Y. Q. Li, H. T. Hintzen, G. de With, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1480.
- [188] Z. Inoue, M. Mitomo, N. Ii, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2915.
- [189] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [190] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.
- [191] F. Stadler, R. Kraut, O. Oeckler, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1773.
- [192] G. Pilet, H. A. Höpfe, W. Schnick, S. Esmaeilzadeh, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 391.

- [193] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 567.
- [194] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 589.
- [195] J. A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 537.
- [196] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 1267.
- [197] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Götze, H. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 902.
- [198] G. Pilet, J. Grins, M. Edèn, S. Esmaeilzadeh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *18*, 3627.
- [199] J. F. Collins, R. W. Gerby, *J. Met.* **1955**, *7*, 612.
- [200] A. M. Sage, J. H. Histed, *Powder Metall.* **1961**, *8*, 196.
- [201] N. L. Parr, *Research (London)* **1960**, *13*, 261.
- [202] P. Popper, S. N. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **1961**, *60*, 603.
- [203] L. Weiss, T. Engelhardt, *Z. Anorg. Chem.* **1910**, *65*, 38.
- [204] B. Winkler, M. Hytha, U. Hantsch, V. Milman, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 622.
- [205] S. Hampshire, *Materials Science and Technology*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [206] G. P. Shveikin, N. V. Lukin, L. B. Khoroshavin, *Refractories and Industrial Ceramics* **2003**, *44*, 52.
- [207] L.-O. Nordberg, M. Nygren, P.-O. Käll, Z. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1461.
- [208] K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1135.
- [209] T. Ekström, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 259.
- [210] Y. Oyama, O. Kamigaito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 1637.
- [211] K. H. Jack, W. I. Wilson, *Nature* **1972**, *238*, 128.
- [212] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154.
- [213] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 56.
- [214] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95.
- [215] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25.
- [216] R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- [217] J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 747.
- [218] Z. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh, H. Ehrenberg, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1019.
- [219] R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 463.
- [220] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [221] [www.uni-stuttgart.de/ikff/institut/publikationen/pdf-data/cadem97.pdf](http://www.uni-stuttgart.de/ikff/institut/publikationen/pdf-data/cadem97.pdf) (21. Juli **2009**).
- [222] W. Wünschheim, *Hochfrequenzöfen.exe - Programm für die computergesteuerte Leistungsregelung von Hochfrequenzöfen*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [223] K. Köllisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

- [224] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, **1999**.
- [225] P. Tipler, *Physik*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **2000**.
- [226] H. Stroppe, *Physik*, Fachbuchverlag, Leipzig, **1999**.
- [227] R. Kraut, persönliche Mitteilung **2004**.
- [228] Alexandra Lieb, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2005**.
- [229] Oxford Instruments Analytical Ltd., *INCA*, Version 4.01, Uedem, **1998 - 2006**.
- [230] P. F. Schmidt, L. J. Balk, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, H. Hantsche, R. Hauert, E. R. Krefting, Th. Müller, H. Raith, M. Roth, J. Wodtli, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**.
- [231] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, *Tina*, Version 2.10g, Straubenhardt, **1993**.
- [232] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- [233] G. M. Sheldrick, *SADABS - Mult-Scan Absorption Correction*, Version 2, Universität Göttingen, **2001**.
- [234] Stoe & Cie GmbH, *X-RED*, Version 1.19, Darmstadt, **1999**.
- [235] Stoe & Cie GmbH, *X-Red 32*, Version 1.31, Darmstadt, **2005**.
- [236] Stoe & Cie GmbH, *X-Shape*, Version 1.05, Darmstadt, **1999**.
- [237] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS - Program for Numerical Absorption Correction*, Universitäten Karlsruhe/Giessen, **1993/1997**.
- [238] G. M. Sheldrick, *X-PREP*, Version 6.12, Siemens Analytical Instruments, **1996**.
- [239] Crystal Impact GbR, *Diamond*, Version 3.1b, Bonn, **2006**.
- [240] Stoe & Cie GmbH, *WinXPow*, Version 2.21, Darmstadt, **2007**.
- [241] P.-E. Werner, *TREOR90*, Universität Stockholm, **1990**.
- [242] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375.
- [243] P.-E. Werner, L. Errikson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [244] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [245] A. Boulton, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [246] Stoe & Cie GmbH, *THEO*, Version 1.18, Darmstadt, **2000**.
- [247] International Center for Diffraction Data, *JCPDS*, Swathmore, USA, **1992**.
- [248] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *GSAS - General Structure Analysis System*, Los Alamos, USA, **1998**.
- [249] A. Coelho (Coelho-Software), *TOPAS-Academic*, Version 4.1, Brisbane, **2007**.
- [250] <http://www.isis.rl.ac.uk/disordered/gem/GEMdraw/GEMAnnColPic.pdf> (20. Juni **2009**).
- [251] Gatan, *Digital Micrograph*, Version 3.8.1, München, **2003**.
- [252] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [253] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1041.
- [254] OriginLabCorporation, *Origin*, Version 6.1, Northhampton, USA, **2000**.

- [255] R. Hübenthal, *MAPLE*, Version 4, Universität Gießen, **1993**.
- [256] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [257] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- [258] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67.
- [259] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, *TOPOLAN - Topological Analysis of Crystal Structures*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [260] W. Paszkowicz, S. Podsiadlo, R. Minikayev, *J. Alloys Compd.* **2004**, *382*, 100.
- [261] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *Yogyo Kyokaishi* **1985**, *93*, 649.
- [262] F. Ottinger, *Dissertation (ETH Nr. 15624)*, ETH Zürich, **2004**.
- [263] J.-F. Brice, J.-P. Motte, J. Aubry, *Rev. Chim. Miner.* **1975**, *12*, 105.
- [264] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Sci.* **1990**, *87*, 134.
- [265] R. Chemnitz, G. Auffermann, D. M. Többs, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1813.
- [266] Y. Prots, G. Auffermann, M. Tovar, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2288.
- [267] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [268] W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Köllisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze, R. Lauterbach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124/125*, 163.
- [269] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [270] O. Glemser, P. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *298*, 134.
- [271] K. B. Harvey, N. R. McQuaker, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4390.
- [272] S. Kaskel, D. Farrusseng, K. Schlichte, *Chem. Commun.* **2000**, 2481.
- [273] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr.* **1991**, *Sect. C 47*, 2438.
- [274] A. Bischoff, T. Grund, T. Jording, B. Heying, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2005**, *60*, 1231.
- [275] S. Esmaeilzadeh, J. Grins, Z. Shen, M. Edén, M. Thiaux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2113.
- [276] C. J. Hwang, D. W. Susnitzky, D. R. Beaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 588.
- [277] J. A. Kechele, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3326.
- [278] G. M. Sheldrick, *SHELXD - Program for the solution of crystal structures*, Universität Göttingen, **2002**.
- [279] A. L. Spek, *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht, The Netherlands, **2008**.
- [280] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect.* **2008**, *A64*, 112.
- [281] F. Izumi, M. Mitomo, Y. Bando, *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 3115.
- [282] C. Hecht, persönliche Mitteilung **2007**.



- [283] F. Ottinger, I. Krosalakova, K. Hametner, E. Reusser, R. Nesper, D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 383, 489.
- [284] O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5311.
- [285] M. Ludwig, J. Jäger, R. Niewa, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5909.
- [286] M. Ludwig, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B.: J. Chem. Sci.* **1999**, 54, 461.
- [287] R. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [288] J. Grins, S. Esmaeilzadeh, Z. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 727.
- [289] K. H. Jack, *Adv. Study Instr. Ser.* **1983**, E65, 45.
- [290] G. Schneider, L. J. Gauckler, G. Petzow, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1980**, 63, 32.
- [291] D. P. Thompson, *Mater. Sci. Forum* **1989**, 47, 21.
- [292] V. Ischenko, L. Kienle, M. Jansen, *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 5305.
- [293] M. Mikami, K. Uheda, N. Kijima, *Phys. Status Solidi A* **2006**, 203, 2705.
- [294] J. A. Kechele, C. Hecht, O. Oeckler, J. Schmedt auf der Günne, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1288.
- [295] C. Hecht, *geplante Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [296] A. J. C. Wilson, E. Prince, *International Tables for Crystallography C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.
- [297] W. I. F. David, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 63.
- [298] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1143.
- [299] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [300] D. H. Gregory, M. G. Barker, P. P. Edwards, D. J. Siddons, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3912.
- [301] O. Seeger, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 761.
- [302] H. A. Höpfe, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [303] K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [304] B. Herreros, A. W. Metz, G. S. Harbison, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, 16, 141.
- [305] P. Kempgens, R. K. Harris, Z. Yu, D. P. Thompspon, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2507.
- [306] X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 041908.
- [307] G. Z. Cao, Z. K. Huang, X. R. Fu, D. S. Yan, *Int. J. High Technol. Ceram.* **1986**, 2, 115.
- [308] G. Cao, Z. Huang, X. Fu, D. Yan, *Wuji Cailiao Xuebao* **1987**, 2, 54.
- [309] W. H. Zhu, P. L. Wang, W. Y. Sun, D. S. Yan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13, 560.
- [310] T. Fiedler, F. Jermann, *Ger. Offen.* **2006**, DE 102004051395.
- [311] H. Brunner, T. Fiedler, F. Jermann, J. Strauss, M. Zachau, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005031797.
- [312] T. Fiedler, F. Jermann, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005030905.
- [313] H. Brunner, T. Fiedler, F. Jermann, M. Zachau, B. Braune, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005030904.

- [314] H. Brunner, T. Fiedler, F. Jermann, M. Zachau, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005030903.
- [315] M. Billy, J. C. Labbe, A. Selvaraj, G. Roult, *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, 921.
- [316] F. Stadler, persönliche Mitteilung **2007**.
- [317] T. Rosenthal, *Bachelorarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [318] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 842.
- [319] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [320] K. Köllisch, H. A. Höppe, H. Huppertz, M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1371.
- [321] A. Lieb, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 185.
- [322] S. Esmailzadeh, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 503.
- [323] A. Lieb, M. T. Weller, P. F. Henry, R. Niewa, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, H. E. Höfer, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 976.
- [324] A. Lieb, R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 313.
- [325] E. Irran, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [326] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K - An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, Österreich, **2001**.
- [327] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson.* **1996**, A123, 116.
- [328] R. Dupree, M. H. Lewis, M. E. Smith, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 109.
- [329] J. Sjöberg, R. K. Harris, D. C. Apperley, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 433.
- [330] M. E. Smith, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1444.
- [331] J. J. Fitzgerald, S. D. Kohl, G. Piedra, S. F. Dec, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1915.
- [332] J. Gaude, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143.
- [333] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1889.
- [334] A. Bartos, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, *Acta Crystallogr.* **1993**, B49, 165.
- [335] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 393.
- [336] P. S. Gopalakrishnan, P. S. Lakshminarasimhan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 1422.
- [337] R. Lauterbach, W. Schnick, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 3793.
- [338] C. Kawai, A. Yamakawa, *Ceramics International* **1998**, 24, 135.
- [339] G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *J. Crystal Growth* **1971**, 10, 223.
- [340] V. Valcárel, A. Souto, F. Guitián, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 138.
- [341] J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic, S. R. Skags, *J. Mater. Sci.* **1985**, 20, 1160.
- [342] R. DeJong, R. A. McCauley, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, C338.
- [343] A. Guggenberger, K. J. Hüttinger, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, 3, 51.

- [344] R. Toyoda, S. Kitaoka, Y. Sugahara, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 271.
- [345] F. Cheng, S. M. Kelly, F. Lefebvre, S. Clark, R. Supplit, J. S. Bradley, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 772.
- [346] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 328.
- [347] Y. Mori, T. Ueda, S. Kitaoka, Y. Sugahara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 497.
- [348] L. An, Y. Wang, L. Bharadwaj, L. Zhang, Y. Fan, D. Jiang, Y. Sohn, V. H. Desai, J. Kapat, L. C. Chow, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 337.
- [349] C. L. Czekaj, M. L. J. Hackney, W. J. Hurley Jr., L. V. Interrante, G. A. Sigel, P. J. Schields, G. A. Slack, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 352.
- [350] J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 289.
- [351] D. Seyferth, G. Brodt, B. Boury, *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, 15, 348.
- [352] G. Verdecia, K. L. O'Brien, W. R. Schmidt, T. M. Apple, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1003.
- [353] S. Koyama, H. Nakashima, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 191.
- [354] B. Boury, D. Seyferth, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 431.
- [355] H. Nakashima, S. Koyama, K. Kuroda, Y. Sugahara, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 59.
- [356] F. Berger, M. Weinmann, F. Aldinger, K. Müller, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 919.
- [357] A. Dhamne, W. Xu, B. G. Fookes, Y. Fan, L. Zhang, S. Burton, J. Hu, J. Ford, L. An, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2415.
- [358] Y. Wang, L. An, Y. Fan, L. Zhang, S. Burton, Z. Gan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 3075.
- [359] Y. Wang, W. Fei, L. An, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1079.
- [360] Y. Wang, Y. Fan, L. Zhang, W. Zhang, L. An, *Scripta Mater.* **2006**, 55, 295.
- [361] Y. Mori, Y. Sugahara, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 527.
- [362] A. Lieb, J. A. Kechele, R. Kraut, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 166.
- [363] N. Spiegl, *Bachelorarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [364] F. Barth, *Bachelorarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- [365] M. Seibald, persönliche Mitteilung **2009**.



## 19 Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Geburtsdatum	08. April 1980
Geburtsort	Augsburg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### Ausbildung

1986 - 1990	Grundschule, Augsburg-Hochzoll-Süd
1990 - 1999	Rudolf-Diesel-Gymnasium, Augsburg, Abitur
1999 - 2005	Ludwig-Maximilians-Universität, München, Studium der Chemie mit Abschluss Diplom
05/2004 – 02/2005	Anfertigung der Diplomarbeit im Fach Anorganische Chemie („Zur Kenntnis der Sialone $\text{MDy}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Eu}_{0,26}\text{Dy}_{3,74}\text{Si}_{1,86}\text{Al}_{0,14}\text{O}_{7,40}\text{N}_{1,60}$ und $\text{Sr}_{0,37}\text{Dy}_{3,63}\text{Si}_{1,51}\text{Al}_{0,47}\text{O}_{7,83}\text{N}_{1,17}$ “)
seit März 2005	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. W. Schnick mit dem Ziel Promotion in anorganischer Festkörperchemie